

# In situ-Charakterisierung der Bildung und Auflösung von Metalloxid-Nanopartikeln

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

im Fach: Chemie

Spezialisierung: Physikalische und Theoretische Chemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Dipl.-Chem. Anke Kabelitz

Präsidentin der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr.-Ing. Dr. Sabine Kunst

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Prof. Dr. Elmar Kulke

---

Gutachter/innen:

1. Prof. Klaus Rademann
2. Prof. Kannan Balasubramanian
3. Prof. Wolfgang Tremel

Tag der mündlichen Prüfung: 17.12.2018





# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>III</b>
<b>Kurzzusammenfassung</b>	<b>V</b>
<b>Abstract</b>	<b>VII</b>
<b>1 Zielstellung und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2 Literaturübersicht</b>	<b>3</b>
2.1 Eisenoxide und -(oxid)hydroxide . . . . .	3
2.1.1 Akaganeit . . . . .	3
2.1.2 Grüner Rost . . . . .	6
2.1.3 Magnetit und Maghemit . . . . .	9
2.2 Gemeinsamkeiten von Eisen und Aluminium . . . . .	12
2.3 Polynukleare Aluminiumphasen . . . . .	14
2.4 Kristallisation . . . . .	20
2.4.1 Klassische Nukleations Theorie . . . . .	20
2.4.2 Klassische Wachstumsmechanismen . . . . .	21
2.4.3 Nicht-klassische Ansätze . . . . .	22
2.5 In situ-Untersuchungen . . . . .	26
<b>3 Materialien und Methoden</b>	<b>31</b>
3.1 Chemikalien . . . . .	31
3.2 Synthese von Eisenoxiden und -oxidhydroxiden mit TREA . . . . .	32
3.3 Synthese der Akaganeit-Nanopartikel ohne Stabilisator . . . . .	33
3.4 Synthese von Al <sub>13</sub> -Sulfat-Phasen . . . . .	36
3.5 Analytische Methoden zur Charakterisierung . . . . .	36
3.5.1 Röntgenweitwinkelstreuung . . . . .	39
3.5.2 Röntgen-Kleinwinkelstreuung . . . . .	40
3.5.3 Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Struktur-Spektroskopie . . . . .	47
3.5.4 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie . . . . .	48

3.5.5	Mößbauer-Spektroskopie . . . . .	50
3.5.6	Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	50
3.5.7	Environmental-Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	50
3.5.8	Raman-Spektroskopie . . . . .	51
3.5.9	pH-Wert-Messungen . . . . .	51
3.6	Zeitaufgelöste Messstrategie am Synchrotron . . . . .	51
3.6.1	Akustischer Levitator . . . . .	52
3.6.2	Röntgenweitwinkelstreuung . . . . .	53
3.6.3	Röntgenkleinwinkelstreuung und -absorptionsspektroskopie . . . . .	54
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>57</b>
4.1	Bildung von Eisenoxiden mit Triethanolamin . . . . .	59
4.1.1	Akaganeit ausgehend von Fe(III)-Ionen ( $F = 1$ ) . . . . .	60
4.1.2	Grüner Rost ausgehend von Fe(II)-Ionen ( $F = 0$ ) . . . . .	69
4.1.3	Eisenoxid-NP ausgehend von Fe(II) und Fe(III) ( $F = 0.5$ ) . . . . .	78
4.1.4	Zusammenfassung der stabilisator-gestützten Synthese . . . . .	100
4.2	Bildung von Akaganeit ohne Stabilisator . . . . .	105
4.2.1	Mechanistische Untersuchung der Partikelbildung . . . . .	107
4.2.2	Mechanistische Untersuchung mittels Ramanspektroskopie . . . . .	108
4.2.3	Mechanistische Untersuchung mittels Photoelektronenspektroskopie	111
4.2.4	Zusammenfassung Eisen-oxo-Oligomere . . . . .	114
4.3	Polynukleare Al-Phasen als Intermediate der Aluminiumhydroxidbildung	117
4.3.1	$Al_{13}$ -Komplexe in Lösung . . . . .	118
4.3.2	Charakterisierung der Produkte . . . . .	118
4.3.3	Mechanistische Untersuchungen . . . . .	123
4.3.4	Zusammenfassung polynukleare Al-Phasen . . . . .	132
4.4	Zusammenfassende Diskussion . . . . .	139
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>147</b>
	<b>Anhang</b>	<b>i</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>xxv</b>
	<b>Publikationen</b>	<b>lvii</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>lix</b>
	<b>Selbstständigkeitserklärung</b>	<b>lxi</b>

# Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
AA	amorphous addition (Amorphes Anlagern)
CA	Cluster attachment (Cluster Anlagerung)
CCD	charge-coupled device
CNT	classical nucleation theory (Klassische Nukleationstheorie)
CPA	crystallisation by particle attachment (Kristallisation durch Partikelanlagerung)
EXAFS	extended X-ray absorption fine structure (Erweiterte Röntgenabsorptions-Feinstruktur)
GR	Green rust (Grüner Rost)
ICSD	inorganic crystal structure database
K	kubische Phase, kurz: $\text{NaAl}_{13}(\text{SO}_4)_4$ $(\text{Na}[(\text{AlO}_4)\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{SO}_4)_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O})$
LDH	layered double hydroxides (Geschichtete Doppelhydroxide)
MA	molecular attachment (Molekulare Anlagerung)
MS	Massenspektrometrie
NOA	non- or semi-oriented attachment (Nicht- oder halb-gerichtete Anlagerung)
NEXAFS	near-edge X-ray absorption fine structure (Nahkanten-Röntgenabsorptions-Feinstruktur)
MRI	magnetic resonance imaging (Magnetresonanztomographie)

M	Monokline Phase, kurz: $\text{Al}_{13}(\text{SO}_4)_3$ $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{25}(\text{H}_2\text{O})_{11}](\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
M2	Monokline Phase 2, kurz: $\text{Al}_{13}(\text{SO}_4)_{12}$ $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{25}(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{SO}_4)]_4(\text{SO}_4)_8 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
NMR	nuclear magnetic resonance (Kernspinresonanz)
OA	oriented attachment (Gerichtete Anlagerung/Aggregation)
PE	photoelectron (Photoelektronen)
PEY-XA	partial-electron-yield X-ray absorption (Partial-Elektronenausbeute-Röntgen-Absorption)
PDF	pair distribution function (Paarverteilungsfunktion)
PNC	pre nucleation cluster (Pränukleationscluster)
OR	Ostwald-Reifung
RC	Rekristallisation
RPE	resonant photoelectron (Resonante Photoelektronen)
SAXS	small-angle X-ray scattering (Röntgenkleinwinkelstreuung)
TREA	Triethanolamin
TS	Total scattering
WAXS	wide-angle X-ray scattering (Röntgenweitwinkelstreuung)
XANES	X-ray absorption near-edge structure (Röntgen-Absorption-Nahkanten-Struktur)
XAS	X-ray absorption spectroscopy (Röntgen-Absorptionsspektroskopie)
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (Röntgen-Photoelektronenspektroskopie)
XRD	X-ray diffraction (Röntgendiffraktometrie)
ZP	Zwischenphase

---

# Kurzzusammenfassung

Die Bildungsmechanismen von Metalloxiden, speziell der Eisen- und Aluminiumoxide, im wässrigen Medium sind aufgrund der Vielzahl kurzlebiger Intermediate und komplexen Reaktionspfaden nur wenig verstanden. Ein Verständnis der Reaktionsmechanismen kann jedoch mit Hilfe von zeitaufgelösten Untersuchungen wesentlich vertieft werden.

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Verwendung von zeitaufgelösten Untersuchungen, die größtenteils auf röntgenbasierenden Analyseverfahren beruhen, um die intermediären Phasen direkt unter realistischen Bedingungen zu identifizieren.

Im ersten Teil dieser Arbeit erfolgte die Untersuchung der Reaktionsmechanismen von Eisenoxiden und -oxidhydroxiden direkt in einer stabilisator-unterstützten Synthese. Nach einer Optimierung der instrumentellen Aufbauten, wurden erstmals zeitaufgelöste, simultane Röntgenkleinwinkelstreu- und Röntgenabsorptionsspektroskopie-Experimente an einem Eisenoxid-System durchgeführt, indem ein akustischer Levitator als Probenhalter verwendet wurde. Als Unterstützung wurden weitere analytische Methoden verwendet, um ein Gesamtbild über die intermediären Spezies in den drei vorliegenden Reaktionsmechanismen zu erhalten.

Mit Hilfe von Röntgenphotoelektronenspektroskopie in Kombination mit einem Mikrojet konnten Spezies, wie Eisen-oxo-Oligomere, als Intermediate in den frühen Stadien des Hydrolyseprozesses von Akaganeit-Nanopartikeln detektiert werden. Das erste Photoelektronenspektrum für diese Spezies konnte gezeigt werden.

Im letzten Teil dieser Arbeit wurden zeitaufgelöste Untersuchungen an einem Aluminium-oxo-System durchgeführt. Es gelang erstmals durch die Kombination von Weitwinkelstreuexperimenten mit dem akustischen Levitator, die Kristallisation des  $\text{Al}_{13}$ -Clusters in einer sulfathaltigen-Lösung als Aluminiumsulfat-Cluster  $\text{Al}_{13}\text{SO}_4$  in situ zu detektieren.



# Abstract

The formation mechanisms of metal oxides, especially iron and aluminium oxides, in aqueous media are poorly understood due to the large number of short-lived intermediates and complex reaction paths. However, an understanding of the reaction mechanisms can be considerably deepened with the help of time-resolved investigations.

This work focuses on the use of time-resolved investigations, which rest largely on X-ray based analysis techniques, to identify the intermediate phases directly under realistic conditions.

In the first part of this work, the reaction mechanisms of iron oxides and iron oxide hydroxides were investigated directly in a stabilizer-assisted synthesis. Time-resolved, simultaneous small-angle X-ray scattering and X-ray absorption spectroscopy experiments were performed on an iron oxide system for the first time using an acoustic levitator as sample holder after the optimisation of the instrumental set-ups. Further analytical methods were used to obtain detailed insights of the intermediate species in the three reaction mechanisms.

Using X-ray photoelectron spectroscopy in combination with a microjet, species such as iron oxo oligomers could be detected as intermediates in the early stages of the hydrolysis process of Akaganeite nanoparticles. The first photoelectron spectrum for this species could be shown.

In the last part of this work, time-resolved investigations were carried out on an aluminium oxo system. In situ-investigations were possible by combining wide-angle X-ray scattering experiments with the acoustic levitator. For the first time it was possible to detect the early stage crystallization of the  $\text{Al}_{13}$  cluster in a sulfate-containing solution as an aluminum sulfate cluster  $\text{Al}_{13}\text{SO}_4$  directly in solution.





# 1 Zielstellung und Motivation

Das Verständnis von Prozessen, die zur Bildung von kristallinen Produkten führen, ist von großer Bedeutung. Aufgrund der strukturellen Eigenschaften eines Stoffes, wie der chemischen Zusammensetzung und der Kristallstruktur, können die chemischen und physikalischen Eigenschaften, wie die Löslichkeit und Festigkeit, eines Materials beeinflusst werden. Das Ziel vieler Studien ist es, unter kontrollierten Bedingungen einen Reaktionsmechanismus zu steuern und gezielt Produkte oder neue Stoffe zu synthetisieren. Schon Wilhelm Ostwald studierte die Umwandlung verschiedener Stoffe wie Salicylsäurephenylester und Natriumchlorat.<sup>[1]</sup> Umwandlungsprozesse bei denen amorphe, teilkristalline oder kristalline Produkte gebildet werden, treten in geochemischen, biologischen und synthetischen Prozessen auf und können über unterschiedliche und/oder mehrere Zwischenstufen verlaufen.<sup>[2,3]</sup> Die Verfolgung solcher Umwandlungen kann über zeitaufgelöste Untersuchungen erfolgen.<sup>[4]</sup> Zeitaufgelöste in situ-Methoden ermöglichen die Untersuchung von Bildungsmechanismen unter realistischen Bedingungen ohne eine Veränderung der erhaltenen Strukturen durch eine Aufarbeitung oder Aufreinigung der Reaktionslösung. Wird die Reaktionslösung direkt „am Ort“ detektiert, werden diese experimentelle Verfolgungen in situ-Untersuchungen genannt. Das Gesamtbild eines Bildungsmechanismus, kann meist durch die Kombination mehrerer Methoden erhalten werden, da die vorliegenden Intermediate meist unterschiedliche Eigenschaften, wie beispielsweise in der Kristallinität, aufweisen können.

Die Bildungsmechanismen von Metalloxiden, wie Eisen- und Aluminiumoxid, verlaufen über komplexe Kondensationsprozesse. Für die Reaktionsmechanismen ist ein tieferes Verständnis dieser Prozesse notwendig. Mögliche auftretende Intermediate, von den zu Beginn vorliegenden Ionen bis zur kristallinen Bulkphase, können Nanopartikel sein. Ein „Nano-Objekt“ weist in ein, zwei oder drei Dimensionen eine Länge von 1 - 100 nm auf.<sup>[5]</sup> Aufgrund des unterschiedlichen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses für nanokristalline und mikrokristalline Materialien, verändern sich optische, elektronische, magnetische und chemische Eigenschaften.<sup>[6-8]</sup>

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, detaillierte Einblicke in die zugrundeliegenden Bildungsmechanismen der nanopartikulären Eisen- und Aluminiumoxide zu gewinnen, um

die Synthese zu optimieren und Materialien mit angepassten Eigenschaften zu erhalten. Der Fokus liegt auf der Synthese der entsprechenden Oxide im wässrigen Medium, da dieses Herstellungsverfahren einfach und unter Einsatz eines geeigneten Stabilisators leicht zu kontrollieren ist. In der Literatur wird die Synthese im wässrigen Medium am häufigsten verwendet und die erhaltenen Ergebnisse können mit der Literatur verglichen werden.<sup>[9]</sup> Um die kurzlebigen Intermediate in den Reaktionsmechanismen zu detektieren, werden zeitaufgelöste Untersuchungen an den Systemen durchgeführt.

Im ersten Teil der Arbeit sollen Eisenoxide und -oxidhydroxide in Gegenwart eines Stabilisators untersucht werden, um die gewählten Versuchsaufbauten zu optimieren sowie die Reaktionsgeschwindigkeit zu verlangsamen. In der stabilisator-unterstützten Synthese diene Triethanolamin (TREA) gleichzeitig als Base und Stabilisator. Es werden zusätzlich unterschiedliche Parameter wie das Fe(II)/Fe(III)-Verhältnis und die Zugabe einer HCl-Lösung untersucht, um die Bildungsmechanismen zu erhalten und mögliche Intermediate zu identifizieren. Für die Charakterisierung sollen zeitaufgelöste simultane Röntgenkleinwinkelstreu- und Röntgenabsorptionsexperimente direkt in der Reaktionslösung durchgeführt werden. Ein Mechanismus wird mit zeitaufgelöster Röntgenweitwinkelstreuung, Raman- und Mößbauer-Spektroskopie sowie Transmissionselektronenmikroskopie erstellt werden.

Im zweiten Teil werden die frühen Stadien der Bildungsmechanismen von Eisenoxidhydroxiden untersucht. Hier liegt der Fokus auf der Detektion von Dimeren und Oligomeren als intermediäre Spezies bei der Bildung von Akaganeit-Nanopartikeln bei der Hydrolyse. Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie in Kombination mit einem Mikrojet soll Informationen über die gebildeten Spezies direkt in der Reaktionslösung geben. Über Röntgenkleinwinkelstreuung und Ramanspektroskopie sollen die Ergebnisse in wässriger Lösung belegt werden.

Im letzten Teil dieser Arbeit soll ein Aluminium-oxo-System zeitaufgelöst untersucht werden. Aluminium- und Eisen-Ionen weisen ähnliche Kondensationsreaktionen auf und bilden Oxide und Oxidhydroxide. Aus der Literatur ist die Bildung einer  $\text{Al}_{13}$ -Spezies in hydrolysierten Lösungen bekannt. Dieser  $\text{Al}_{13}$ -Cluster kann durch die Zugabe einer sulfathaltigen Lösung als  $\text{Al}_{13}\text{SO}_4$ -Phase kristallisiert werden. Bisher wurden  $\text{Al}_{13}\text{SO}_4$ -Phasen über mehrere Stunden bis Wochen kristallisiert. Der Einsatz des akustischen Levitators in Kombination mit Röntgenweitwinkelstreuung soll Informationen über die frühe Kristallisation geben. Auch in situ-Untersuchungen des Kristallisationsmechanismus der  $\text{Al}_{13}\text{SO}_4$ -Phasen sollen durchgeführt werden, um mögliche intermediäre Strukturen zu identifizieren.

## 2 Literaturübersicht

### 2.1 Eisenoxide und -(oxid)hydroxide

Eisen-Ionen bilden in ihrer natürlichen Form meist Verbindungen mit Sauerstoff-Ionen und/oder Hydroxid-Ionen unter der Ausbildung von Oktaedern, in selteneren Fällen auch Tetraedern. Die 16 bekannten Eisenhydroxide, -oxidhydroxide und -oxide werden in dieser Arbeit mit dem Begriff Eisenoxide zusammengefasst und unterscheiden sich in ihrer chemischen Zusammensetzung, ihrer Kristallstruktur und ihrer Oxidationsstufe  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ .<sup>[10]</sup> Diese Eisenoxide sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst und nach ihrer jeweiligen Oxidationsstufe sortiert. Der Großteil der Eisenoxide liegt in der stabileren Oxidationsstufe  $\text{Fe}^{\text{III}}$  vor und tritt in der Umwelt bevorzugt als stabile Oxide auf. Unter reduzierenden Bedingungen können auch gemischt-valente Eisenoxide entstehen. Diese Umwandlungsmechanismen der verschiedenen Eisenoxide ineinander sind komplexe Prozesse, die von verschiedenen Parametern abhängig sind. Im Folgenden werden nur die Strukturen der Eisenoxide Akaganeit, „Grüner Rost“ und Magnetit/Maghemit näher beschrieben, welche für diese Arbeit relevant sind.

#### 2.1.1 Akaganeit

Akaganeit ( $\beta\text{-FeOOH}$ ) ist ein Eisen(III)-oxidhydroxid, welches nach seinem Fundort, dem Steinbruch „Akagane“ in Japan, benannt wurde. Es tritt natürlicherweise in chloridhaltigen Umgebungen auf.<sup>[11]</sup> Das Vorhandensein von  $\text{Cl}^-$ -Ionen ist eine Voraussetzung für die Bildung von Akaganeit, weshalb auch  $\beta\text{-FeOOH}(\text{Cl})$  zum Beschreiben von Akaganeit verwendet wird.<sup>[12]</sup>

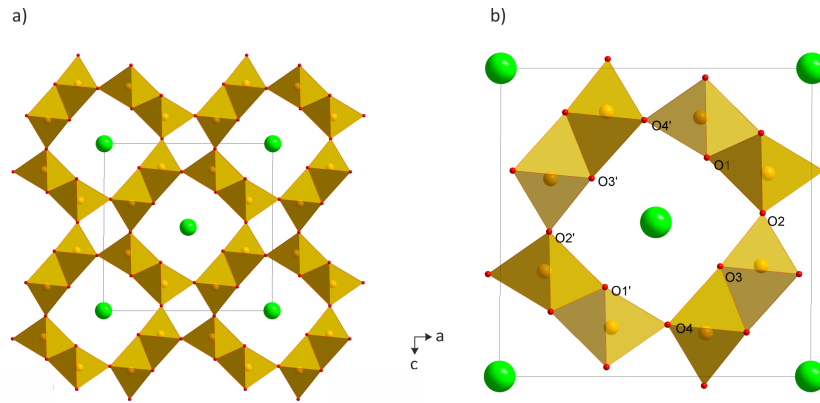
#### Struktur

Die erste Strukturbestimmung des Akaganeits über Röntgenstrukturanalyse erfolgte im Jahr 1935 von Weise und Milligan.<sup>[13,14]</sup> Durch die langsame Hydrolyse einer Eisenchlorid-Lösung wurde erstmals Akaganeit synthetisiert.  $\beta\text{-FeOOH}$  weist eine Hollandit-ähnliche

**Tabelle 2.1:** Angabe der unterschiedlichen Eisenoxide unterteilt nach ihrer Oxidationsstufe und Zuordnung zu den beiden Gruppen der Eisenhydroxide, -oxidhydroxide und Eisenoxide. Für Grünen Rost (GR):  $A^{n-}$  = interkalierte Anionen,  $m$  = Anzahl der interkalierten Wassermoleküle,  $x$  = molare Fraktion des Fe(III).

	<b>Fe<sup>III</sup></b>	<b>Fe<sup>III</sup>/Fe<sup>II</sup></b>	<b>Fe<sup>II</sup></b>
<b>Hydroxide/ Oxid- hydroxide</b>	$\alpha$ -FeOOH (Goethit)	$[\text{Fe}^{\text{II}}_{1-x}\text{Fe}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+} \cdot [(x/n)A^{n-}, m\text{H}_2\text{O}]^{x-}$ (Grüner Rost)	Fe(OH) <sub>2</sub>
	$\beta$ -FeOOH (Akaganeit)		
	$\gamma$ -FeOOH (Lepidocrocit)		
	$\delta$ -FeOOH		
	$\delta'$ -FeOOH (Feroxyhyt)		
	FeOOH (Hochdruck)		
	Fe <sub>16</sub> O <sub>16</sub> (OH) <sub>y</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>z</sub> · nH <sub>2</sub> O (Schwertmannit)		
	Fe <sub>5</sub> HO <sub>8</sub> · 4 H <sub>2</sub> O (Ferrihydrit)		
	Fe(OH) <sub>3</sub> (Bernalit)		
<b>Oxide</b>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hämatit)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Magnetit, [Fe <sup>II</sup> Fe <sup>III</sup> <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ])	FeO (Wüstit)
	$\beta$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Maghemit)		
	$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		

Struktur auf und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe I2/m mit den Gitterparametern:  $a = 10.5536(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.03449(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.5740(4) \text{ \AA}$  und  $\beta = 90.086(5)^\circ$ .<sup>[12,15]</sup> Die gebildeten FeO<sub>6</sub>-Oktaeder sind verzerrt und bilden kantenverknüpfte Doppelketten parallel zur b-Achse (siehe Abbildung 2.1). Diese Doppelketten sind untereinander eckenverknüpft und bilden eine drei dimensionale Struktur mit einem Hohlraum, der partiell mit Chlorid-Ionen besetzt ist. Die Chlorid-Ionen sind in einer kubisch-raumzentrierten Anordnung und können durch andere Ionen (F<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>) ausgetauscht werden.<sup>[16,17]</sup> Ein vollständiges Herauslösen der Chlorid-Ionen geht meist mit einer Phasenumwandlung (Goethit oder Hämatit) einher.<sup>[10,18]</sup> Die meisten Veröffentlichungen unterstützen die stabilisierende Wirkung des Chlorid-Ions auf die Akaganeit-Struktur und deren Bildung.<sup>[12,15,16]</sup> Eine mögliche Erklärung für den strukturweisenden Effekt der Chlorid-Ionen ist der Einbau von Cl<sup>-</sup>-Ionen während der Bildung von polynuklearen Komplexen und der Freisetzung dieser bei der Bildung von größeren Aggregaten.<sup>[19]</sup> Andere Arbeiten



**Abbildung 2.1:** a) Darstellung der Hollandit-Struktur für Akaganeit entlang der b-Achse und der Koordinationspolyeder der Fe(III)-Ionen. Gelb: Eisen, Rot: Sauerstoff, Grün: Chlor. b) Ausschnitt der Hollandit-Struktur für Akaganeit entlang der b-Achse und der Koordinationspolyeder der Fe(III)-Ionen unter Angabe der sich zum Hohlraum befindenden Sauerstoffatome. Gelb: Eisen, Rot: Sauerstoff, Grün: Chlor.

postulieren, dass die Chlorid-Ionen schon definierte Positionen in den mono- und polynuklearen Komplexen haben. Die stabilisierende Wirkung setzt bei der Polymerisation von ecken- und kantenverknüpften Clustern ein. Es bilden sich zylindrische Akaganeit Nuklei, die durch die  $\text{Cl}^-$ -Ionen in der inneren Koordinationssphäre stabilisiert werden.<sup>[20–23]</sup>

## Synthese

Akaganeit entsteht durch die Hydrolyse einer Eisenchlorid-Lösung. Die Hydrolyse kann auf drei Arten erreicht werden: (i) durch das Erhitzen einer 0.1 M  $\text{FeCl}_3$ -Lösung bei  $70^\circ\text{C}$  für 48 h.<sup>[10]</sup> Der pH-Wert fällt während dieser Zeit von 1.7 auf 1.2. (ii)  $\beta\text{-FeOOH}$  kann auch durch die Zugabe einer Base ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ) zur  $\text{FeCl}_3$ -Lösung bei Raumtemperatur gebildet werden.<sup>[10,24]</sup> Meist sollte ein  $\text{pH} < 5$ <sup>[10]</sup> eingestellt werden, obwohl Bakoyannakis *et al.* 2003 auch die Synthese von  $\beta\text{-FeOOH}$ -Partikeln bei  $\text{pH} = 8$  gelang.<sup>[25]</sup> (iii) Kiyama *et al.* zeigten 1973 die Synthese von Akaganeit durch die oxidative Hydrolyse einer  $\text{FeCl}_2$ -Lösung.<sup>[26]</sup>

Die Hydrolyse durch die Zugabe einer Base kann über die Anpassung des Verhältnisses  $l = [\text{OH}]/[\text{Fe}]$ , der eingesetzten Base ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ) sowie der Eisen- und Basenkonzentration kontrolliert werden.<sup>[20–22,27,28]</sup> Verhältnisse von  $l > 0.5$  wurden oft für die Synthese von Akaganeit verwendet, jedoch zeigen nur wenige Arbeiten die Bildung der frühen Oxo-Spezies bei  $l \leq 0.5$ , die für den Bildungsprozess von  $\beta\text{-FeOOH}$  entscheidend sind.<sup>[10,29,30]</sup>

### Anwendung

An die  $\text{FeO}_6$ -Oktaeder von  $\beta\text{-FeOOH}$  können Schadstoffe wie anorganische Arsenate/Arsenite und Schwermetalle adsorbieren. Ein Beispiel ist die Adsorption von anorganischen Arsenaten ( $\text{As(VI)}$ ) und Arseniten ( $\text{As(III)}$ ) aus wässrigen Medien.<sup>[31,32]</sup> Wichtig für diese Anwendung sind große Oberflächen ( $140 - 330 \text{ m}^2/\text{g}$ ), definierte Poren und eine kristalline Struktur des  $\beta\text{-FeOOH}$ .<sup>[28]</sup> Auch Schwermetalle wie  $\text{Cr(VI, III)}$  und  $\text{Cd}$  können an die Oberfläche adsorbiert werden.<sup>[33]</sup> 80 mg  $\text{Cr(VI)}$  pro Gramm Akaganeit können bei  $\text{pH} = 5$  sorbiert werden. Im Beispiel von  $\text{Cd(II)}$  konnten bei einem  $\text{pH} = 7\text{--}8$  17 mg pro Gramm Akaganeit aufgenommen werden.<sup>[34]</sup> Auch  $\text{Cs(I)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  und  $\text{U(VI)}$  sind in wässriger Lösung adsorbierbar.<sup>[35–37]</sup>

### 2.1.2 Grüner Rost

Grüner Rost (Green rust, GR) ist, neben Magnetit, eine der bekannten gemischt-valenten ( $\text{Fe(II)/Fe(III)}$ ) Eisenverbindungen. Das blau-grüne Eisenoxidhydroxid GR kommt in natürlicher Form als Fougerit vor, benannt nach dessen Fundort Fougères (Frankreich). In diese Struktur können auch andere Kationen wie  $\text{Mg}$  eingebaut werden.<sup>[38,39]</sup> Weiterhin ist GR ein Korrosionsprodukt von niedriglegiertem Stahl in Gegenwart von Meerwasser.<sup>[40,41]</sup>

### Struktur

GR gehört zu der Mineralklasse der geschichteten Doppelhydroxide (layered double hydroxides (LDH)) mit der Formel:  $[\text{Fe}^{\text{II}}_{1-x}\text{Fe}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+} \cdot [(x/n)\text{A}^{n-}, m\text{H}_2\text{O}]^{x-}$ . Dabei sind  $\text{A}^{n-}$  die interkalierten Anionen,  $m$  die Anzahl der interkalierten Wassermoleküle und  $x$  repräsentiert den  $\text{Fe(III)}$ -Anteil im GR. Dieser Anteil liegt normalerweise zwischen 0.25 und 0.33. Die Hydroxidschichten sind aus  $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{2+}$ -Oktaedern aufgebaut, in denen die  $\text{Fe(II)}$ -Ionen teilweise durch  $\text{Fe(III)}$ -Ionen ausgetauscht sind. Die Ladung der positiv geladenen Hydroxidschichten wird durch Zwischenschichten, bestehend aus verschiedenen Arten von Anionen, ausgeglichen. Es können monovalente Anionen (z.B.  $\text{Cl}^-$ ,<sup>[42]</sup>  $\text{Br}^-$ ,<sup>[43]</sup>  $\text{I}^-$ ,<sup>[43]</sup>  $\text{F}^-$ <sup>[44]</sup>), divalente Anionen (z.B.  $\text{CO}_3^{2-}$ ,<sup>[41,45–47]</sup>  $\text{SO}_4^{2-}$ <sup>[43,47,48]</sup>), organische Anionen mit variierenden Längen (Formiat,<sup>[49]</sup> Oxalat,<sup>[50]</sup> Lactat,<sup>[51]</sup> lineare Alkylcarboxylate<sup>[52–54]</sup>) oder Stabilisatoren eingebaut werden.<sup>[55]</sup> Der Einbau der Anionen in die Zwischenschicht ist abhängig von der Konzentration der Anionen sowie der Präferenz des Anions eingebaut zu werden. So werden beispielsweise  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen eher in die GR-Verbindungen eingebaut als  $\text{Cl}^-$ - und  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen.<sup>[56]</sup>

Bernal *et al.* unterschieden die GR-Familie in zwei verschiedene Strukturtypen (GR-I

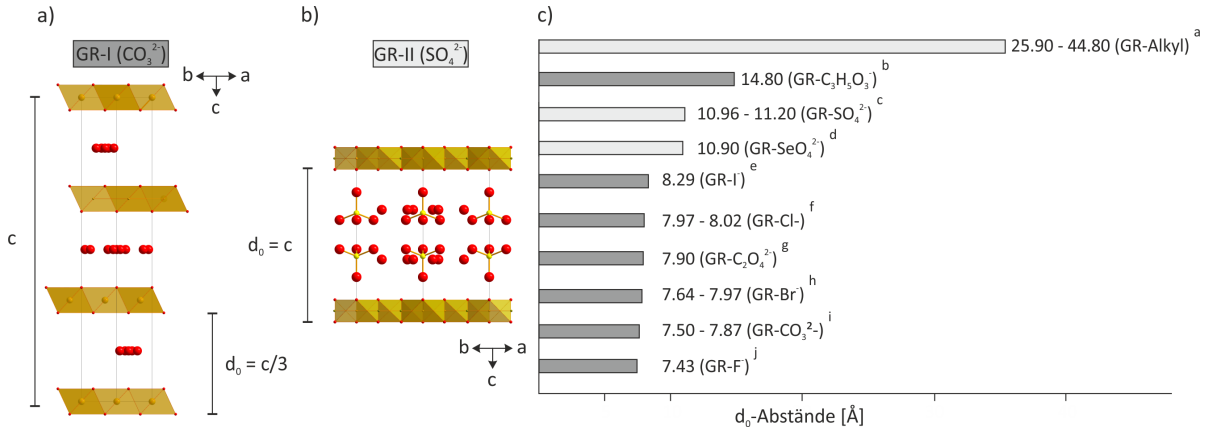
und GR-II) in Abhängigkeit von dem eingebauten Anion.<sup>[42]</sup> GR-I weist eine rhomboedrische Elementarzelle und GR-II eine hexagonale Elementarzelle auf. Dabei bilden planare oder sphärische Anionen ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) bevorzugt die GR-I-Struktur und dreidimensionale Anionen wie  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{SeO}_4^{2-}$  die GR-II-Struktur. Die beiden Strukturen unterscheiden sich darin, dass sich in GR-I eine Schicht aus Anionen und Wassermolekülen zwischen den Hydroxidschichten befindet und in GR-II zwei Schichten von Anionen und Wassermolekülen (siehe Abbildung 2.2a, b).<sup>[48]</sup> Aus diesem Grund haben beide Strukturen unterschiedliche interplanare Abstände in der Stapelsequenz entlang der c-Achse. Diese Unterschiede können in den Diffraktogrammen detektiert werden. Der intensivste Reflex ( $d_0$ ) im niedrigen  $2\theta$ -Bereich gibt den Abstand zwischen zwei Hydroxidschichten wieder und kann zum Unterscheiden der verschiedenen Strukturen genutzt werden. In der Literatur wird diskutiert, wie die Anionen und Wassermoleküle in der Zwischenstruktur vorliegen.<sup>[55]</sup> Neben den bekannten GR-Spezies kann auch der Einbau von größeren Anionen neue GR-Spezies hervorbringen und die Schichtabstände vergrößern (siehe Abbildung 2.2c).<sup>[52–54]</sup>

Mößbauer-Untersuchungen an GR-Verbindungen geben ebenso wie die Diffraktion eine Möglichkeit die GR-I und GR-II-Verbindungen zu unterscheiden. GR-I-Verbindungen zeigen in der Regel drei Quadrupoldubletts (D1, D2, D3), wobei D1 und D2 große Quadrupolaufspaltungen (Verzerrung der Bindung) für die beiden Fe(II)-Spezies und D3 eine kleine Aufspaltung für die Fe(III)-Spezies aufweisen. Es gibt zwei Fe(II)-Spezies, da eine Spezies (D2) von den Anionen in der Zwischenschicht beeinflusst wird und die andere Spezies (D1) nicht.<sup>[57]</sup> Die relative Häufigkeit der drei Dubletts gibt den Fe(III)-Anteil der Probe an. Somit kann eine Kombination beider Methoden verwendet werden, um GR-Verbindungen voneinander zu unterscheiden.

## Synthese

Die klassische Synthesestrategie GR herzustellen, ist die partielle Oxidation einer Fe(II)-Spezies bei Raumtemperatur.<sup>[42,48,50,58,59,61–63]</sup> Meist wird  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  in einer inerten Umgebung zuerst gebildet und dann durch die Zugabe einer Base und/oder in der Gegenwart von  $\text{O}_2$  zu GR oxidiert.<sup>[45,64]</sup> Der pH-Wert für diese Reaktionen liegt normalerweise zwischen 6 - 8.<sup>[43,65,66]</sup> Die Co-Präzipitation von Fe(III)- und Fe(II)-Ionen kann auch zur Bildung von GR-Spezies führen. Hier werden Fe(III)- und Fe(II)-Salze in einem Verhältnis von 1:2 oder 1:3 in wässriger Lösung gemischt und bei Raumtemperatur mit einer Base versetzt.<sup>[67–69]</sup> Diese Reaktionen werden unter Ausschluss von Luftsauerstoff durchgeführt, um die Oxidation der Fe(II)-Spezies bei einem pH-Wert zwischen 6-7 zu verhindern.<sup>[70,71]</sup> Die Co-Präzipitation von GR kann durch viele Faktoren beeinflusst wer-

## 2 Literaturübersicht



**Abbildung 2.2:** Darstellung eines Ausschnitts der Kristallstruktur für a) GR-I-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,<sup>[39]</sup> b) GR-II-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup><sup>[48]</sup> entlang der c-Achse. Für die Fe(II)- und Fe(III)-Ionen sind die Koordinationspolyeder in gelb-orange dargestellt, rot (Sauerstoff), gelb (Schwefel). GR-II bildet eine Doppelschicht aus Anionen zwischen den zwei Hydroxidschichten aus, welche dem Schichtabstand d<sub>0</sub> und dem Gitterparameter c entspricht. Im Gegensatz dazu wird in GR-I nur eine Zwischenschicht an Anionen zwischen zwei Hydroxidschichten gebildet und d<sub>0</sub> entspricht gleich c/3. c) Die Änderung der d<sub>0</sub>-Abstände ist in den Diffraktogrammen der unterschiedlichen GR-Spezies in Abhängigkeit von den eingebauten Anionen erkennbar. Die Grautöne sind die Zuordnung der unterschiedlichen GR-Spezies zu den verschiedenen Strukturen GR-I (grau) und GR-II (hellgrau). Die zugehörigen Literaturstellen zu den Abständen sind mit den folgenden Buchstaben angegeben: a,<sup>[52-54]</sup> b,<sup>[51]</sup> c,<sup>[43,47,48]</sup> d,<sup>[58]</sup> e,<sup>[43]</sup> f,<sup>[42,43,59]</sup> g,<sup>[50]</sup> h,<sup>[42,43]</sup> i,<sup>[41,45-47,60]</sup> j<sup>[44]</sup>

den. Dazu zählen die eingesetzte Base (NH<sub>3</sub>, NaOH), die Gesamteisenkonzentration, der pH-Wert, die Ionenstärke, die Natur der Anionen sowie das n<sub>Fe(II)</sub>/n<sub>Fe(III)</sub>-Verhältnis und das Verhältnis der Base zur Gesamteisenkonzentration ( $R = \text{OH}^- / n_{\text{Fe(II)} + \text{Fe(III)}}$ ).<sup>[67,72-74]</sup> Eine weitere Methode zur Synthese von GR zeigten Bernal *et al.* 1959. Sie synthetisierten GR elektrochemisch in Gegenwart einer Eisenanode in einer Elektrolytlösung, bestehend aus Ammoniumchlorid und -sulfat.<sup>[42]</sup> Weitere ausführlichere Studien wurden von Refait und Legrand unternommen, welche unter verschiedenen Konzentrationen, pH-Werten und Temperaturen GR(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) bzw. GR(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) als Produkte synthetisierten.<sup>[60,75]</sup> Meist wird GR als ein Intermediat im Bildungsprozess der Eisenoxidhydroxide und Eisenoxide beschrieben.<sup>[59,76]</sup>

### Anwendung

Aufgrund des gemischt-valenten Zustands der GR-Verbindungen haben diese eine Vielzahl an Anwendungen im Bereich der Vermeidung von Umweltverschmutzung. Aufgrund der Möglichkeit, die Anionen in der Zwischenschicht auszutauschen und der amphoteren Hydroxygruppen, können sie als Anionenaustauscher und als Sorptionsmittel für anorganische und organische Anionen sowie für Metalle eingesetzt werden. In Gegenwart von



verschiedenen Elementen können Reaktionen wie Oberflächenadsorption, Redoxtransformation und zwei Formen der Interkalation (in die positiv-geladene Oktaederschicht oder die negativ-geladene Zwischenschicht) stattfinden.<sup>[77]</sup> Divalente und trivalente Metalle (Mg, Co, Al) können mit in die oktaedrische Schicht eingebaut werden und verändern die LDH-Formel.<sup>[47]</sup> Elemente wie As, Mo, P und W, welche redox-stabile Oxyanionen bilden, werden von GR-Verbindungen adsorbiert. Beispielsweise binden  $\text{AsO}_4$ -Tetraeder über Ecken an die  $\text{FeO}_6$ -Oktaeder aus der Hydroxidschicht, anstatt in die Zwischenschicht eingebaut zu werden, wie zuvor beschrieben.<sup>[78]</sup> GR-Verbindungen fungieren als Reduktionsmittel für Metalle (Cu, Hg, Ag, Au),<sup>[79]</sup> Oxyanionen (Chromate, Selenate),<sup>[80,81]</sup> Radionukleotide ( $\text{U(VI)}$ )<sup>[77]</sup> und chlorierte Kohlenwasserstoffe.<sup>[82]</sup>

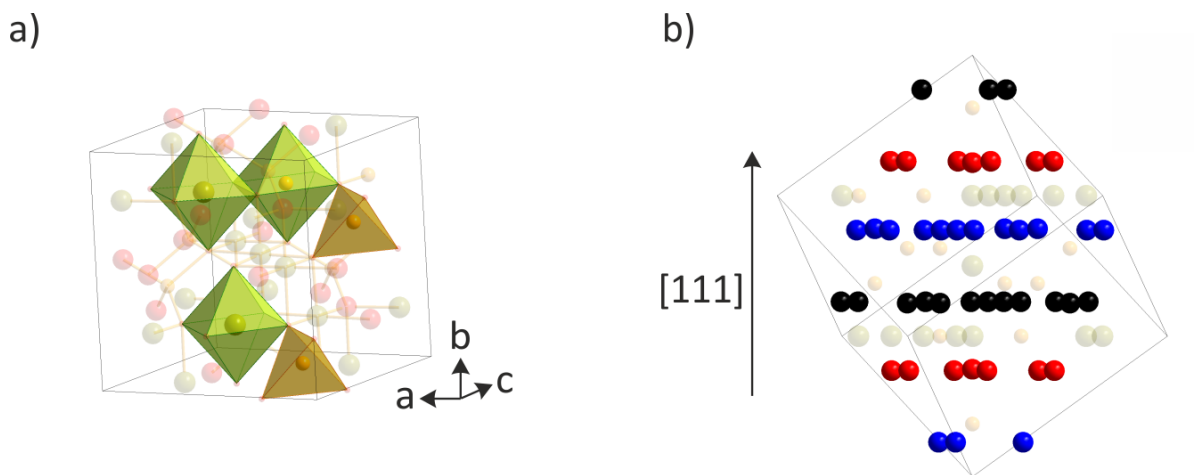
### 2.1.3 Magnetit und Maghemit

Magnetit ist das einzig vorkommende gemischt-valente Eisenoxid und ist ein schwarzes, ferromagnetisches Material.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  kommt natürlicherweise in metamorphen Gesteinen, aber auch in Sedimenten und als Orientierungshilfe in Lebewesen vor.<sup>[83–86]</sup> Es ist ein Korrosionsprodukt an Spundwänden im Hafenbereich und wird auch in Gewässersedimenten gefunden.<sup>[40,87,88]</sup>

#### Struktur

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  gehört zur Gruppe der inversen Spinelle und kann mit folgender Strukturformel  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{tet}}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}]_{\text{oct}}\text{O}_4$  beschrieben werden.<sup>[89]</sup>  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  kristallisiert in der kubischen Raumgruppe  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ . Die Sauerstoffatome bilden ein kubisch-dichtes Kristallgitter (siehe Abbildung 2.3). Die Hälfte der Fe(III)-Ionen besetzt zu 1/8 die Tetraederlücken. Die andere Hälfte der Fe(III)-Ionen sowie die Fe(II)-Ionen besetzen die Hälfte aller Oktaederlücken. Die Oktaeder sind untereinander kantenverknüpft und die Tetraeder weisen keine Verknüpfung untereinander auf. Die Oktaeder sind mit den Tetraedern eckenverknüpft.

Wird Magnetit oxidiert, kann nicht-stöchiometrisches Magnetit mit der Formel  $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  mit  $0 < x < 0.33$  entstehen.<sup>[90]</sup> Als Ausgleich für die positive Ladung der Fe(III)-Ionen weisen diese Strukturen Kationenleerstellen auf, um die Neutralität der Struktur zu erhalten.<sup>[10]</sup> Unter der Voraussetzung, dass die Leerstellen nur in den Oktaederlücken auftreten, kann die Struktur wie folgt geschrieben werden:  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{tet}}[\text{Fe}^{\text{II}}_{1-3x}\text{Fe}^{\text{III}}_{1+2x}\square_x]_{\text{oct}}\text{O}_4$ . Nicht-stöchiometrisches Magnetit mit  $x = 0.33$  entspricht Maghemit mit folgender Formel:  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{tet}}[\text{Fe}^{\text{III}}_{5/3}\square_{1/3}]_{\text{oct}}\text{O}_4$ . In der Maghemit-Struktur liegen alle Eisen-Ionen in der Oxidationsstufe +3 vor. In Abhängigkeit von der Leerstellenverteilung innerhalb der



**Abbildung 2.3:** Darstellung der kubischen Struktur für Magnetit. a) Elementarzelle für Magnetit, in der die Sauerstoffatome um die Fe<sup>III</sup>-Ionen (grün) Oktaeder ausbilden und um die Fe<sup>II</sup>-Ionen (gelb) tetraedrische und oktaedrische Koordinationspolyeder bilden. Abbildung b) zeigt die kubisch-flächenzentrierte Anordnung der O<sup>2-</sup>-Ionen entlang der [111]-Ebene. Aus Übersichtsgründen wurden die O<sup>2-</sup>-Ionen in schwarz, rot und blau dargestellt. Gelb: Fe<sup>II</sup>, Grün: Fe<sup>III</sup>, Rot, Blau, Schwarz: Sauerstoff.

Struktur, der Größe der Kristalle sowie der Präparation kann Maghemit in drei Strukturen kristallisieren.<sup>[91–93]</sup> In der kubischen Struktur mit der Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$  sind die Leerstellen willkürlich verteilt.<sup>[94]</sup> In der kubischen Raumgruppe  $P4_332$  sind die Leerstellen wie die Li-Ionen in  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ ,  $\text{Fe}_8[\text{Li}_4\text{Fe}_{12}]\text{O}_{32}$ <sup>[95]</sup> verteilt. In der tetragonalen Raumgruppe  $P4_12_12$  sind die Leerstellen auch geordnet verteilt und  $c = 3a$ .<sup>[96]</sup> Jörgensen *et al.* zeigten die Ausbildung eines amorphen Vorläufers, welcher sich über die Zwischenstufe des kubischen Maghemits zu tetragonalem Maghemit umsetzte, wobei die Ordnung der Leerstellen zunahm.<sup>[92]</sup> Aufgrund ihrer ähnlichen Struktur können Magnetit und Maghemit schwer voneinander unterschieden werden, so zeigen beispielsweise beide Strukturen ähnliche Reflexlagen im Diffraktogramm.

## Synthese

Magnetit-Nanopartikel können über verschiedene Synthesewege hergestellt werden. Die Bildung von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  über die Co-Präzipitation von Fe(III)- und Fe(II)-Ionen wurde erstmals stabilisatorfrei von Massart 1981 durchgeführt.<sup>[97]</sup> Diese Reaktion wurde bei einem Fe(II)/Fe(III)-Verhältnis von 1:2 unter dem Einfluss verschiedener Parameter untersucht.<sup>[98–103]</sup> Die Salze werden in wässriger Lösung gemischt und bei Raumtemperatur mit einer Base (NaOH,  $\text{NH}_3$ ) versetzt. Weitere Faktoren, welche die Reaktion beeinflussen, sind: die eingesetzte Base ( $\text{NH}_3$ , NaOH), die Art der Zugabe der Base

(schnell oder langsam),<sup>[104]</sup> die Gesamteisenkonzentration, der pH-Wert, die Ionenstärke, das  $n_{\text{Fe(II)}}/n_{\text{Fe(III)}}$ -Verhältnis und das Verhältnis der Base zur Gesamteisenkonzentration ( $R = \text{OH}/n_{\text{Fe(II)}+\text{Fe(III)}}$ ).<sup>[67,72,102,105,106]</sup> Ex situ-Untersuchungen mit unterschiedlichen Fe(II)/Fe(III)-Verhältnissen wurden unter Einsatz von NaOH oder  $\text{NH}_3$  umfangreich durchgeführt.<sup>[67,104,107]</sup>

Eine Möglichkeit zur Beschreibung der Stabilität von kolloidalen Lösungen ist die DLVO-Theorie.<sup>[108,109]</sup> Diese beruht auf den Van-der-Waals-anziehenden und elektrostatisch-abstoßenden Wechselwirkungen zwischen zwei Partikeln in Abhängigkeit von ihrem Abstand. Diese Wechselwirkungen der Magnetit-Nanopartikel können durch elektrostatische, sterische oder elektrosterische (elektrostatisch + sterisch) Stabilisierung beeinflusst werden. Eine sterische Abschirmung der Partikel untereinander wird durch die Zugabe von sterisch anspruchsvollen Liganden erreicht. In wässrigen Phasen ist diese Stabilisierung schwer erreichbar, da ein Stabilisator eine funktionelle Gruppe enthalten muss, um darin löslich zu sein. Ein größerer sterischer Anspruch ist durch einen Stabilisator mit nur einer funktionellen Gruppe (Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB), Hexylamin), welche an die Magnetit-Oberfläche bindet, möglich.<sup>[110]</sup>

Die elektrostatische Stabilisierung erfolgt durch die Abstoßung der Ladung. Das kann durch die Einstellung des pH-Wertes erreicht werden. Tragen die sterischen Liganden eine Ladung oder eine funktionelle Gruppe, werden die Partikel über eine elektrosterische Stabilisierung an der Agglomeration gehindert. Beispiele dafür sind die Zugabe von Stabilisatoren wie Dextran,<sup>[111–113]</sup> Huminsäure,<sup>[114]</sup> Silikaten,<sup>[115]</sup> Polycarboxylat-Ethern oder Milchsäure,<sup>[116]</sup> Polyvinylalkohol (PVA),<sup>[117]</sup> Polyethylenglycol (PEG),<sup>[118]</sup> Mercaptoethanol,<sup>[106]</sup> Silylmethacrylat,<sup>[119]</sup> Tetramethylammoniumhydroxid<sup>[107]</sup> oder Triethanolamin (TREA).<sup>[120,121]</sup> Peng *et al.* mischten  $\text{FeCl}_2$  und  $\text{FeCl}_3$  und gaben tropfenweise TREA hinzu. Anschließend wurde die Mischung für 3 h refluxiert und die Nanopartikel als Präzipitat erhalten und gewaschen. Diese Synthese führte zu kristallinen  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln (8 nm). Ein Austausch des Eisen(II)-salzes führte zur Bildung ähnlicher Nanopartikel mit einer größeren Partikelgrößenverteilung. Wurde nur  $\text{FeSO}_4$  als Vorläufer verwendet, entstanden auch Magnetit-Partikel mit einer Größe von 150 nm. Eine Untersuchung des Reaktionsmechanismus wurde nicht durchgeführt. Xia *et al.* trennten beide Eisensalze und gaben zum Fe(II)-Salz TREA und zum Fe(III)-Salz NaOH hinzu. Nach dem Mischen beider Substanzen und dem Erhitzen bei 100 °C für 1-20 h wurden Magnetit-Nanopartikel in einer Größe von 7.8 nm erhalten. Auch hier wurde ein Präzipitat erhalten und magnetisch abgetrennt und es erfolgte keine Untersuchung des Reaktionsmechanismus. Die Reduzierung der Reaktionspartner sowie eine schnelle Zugabe der Base kann die Bildung der Nanopartikel vereinfachen. Meist erfolgt die

Zugabe der Stabilisatoren erst nach der Bildung des Magnetits, welches oft mit einem Magneten abgetrennt wird.<sup>[99,113,117]</sup> Untersuchungen von Wachstumsmechanismen von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikel sollten direkt von den Eisen-Ionen ausgehen und den Stabilisator von Beginn an in der Reaktionslösung enthalten.

Neben der Synthese im wässrigen Medium, können Magnetit-Nanopartikel durch thermische Zersetzung eines Fe-Vorläufers (z.B. Eisenoleate, -carbonyl, -acetat) in einem hochsiedenden Lösungsmittel hergestellt werden.<sup>[17,122–125]</sup> Weitere Herstellungsmöglichkeiten sind die partielle Oxidation einer  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Spezies bei  $90^\circ\text{C}$  unter Zugabe eines Oxidationsmittels,<sup>[126]</sup> die partielle Reduktion von Fe(III)-Vorläufern unter superkritischen Bedingungen<sup>[127]</sup> oder unter hydrothermalen Bedingungen,<sup>[128]</sup> Mikroemulsion,<sup>[129]</sup> Sol-Gel-Synthese,<sup>[130]</sup> die Reduktion von Hämatit bei  $400^\circ\text{C}$ ,<sup>[131]</sup> Sonochemie<sup>[132]</sup> und Mikrowellen-unterstützte Synthese.<sup>[133,134]</sup> Maghemit kann durch die Oxidation von Magnetit an Luft oder unter Erhitzen hergestellt werden.<sup>[10]</sup>  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ist auch durch weitere Syntheserouten zugänglich: die Zersetzung eines Fe(III)-Vorläufers unter superkritischen Bedingungen<sup>[135,136]</sup> und das Erhitzen eines Eisenhydroxides (Goethit oder Lepidocrocit) in Gegenwart von Luft.<sup>[137,138]</sup>

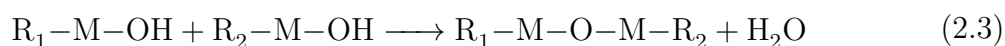
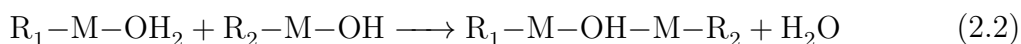
### Anwendung

Wie auch schon Akaganeit und GR, kann Magnetit als Sorptionsreagenz für As und Cr im Schmutzwasser dienen.<sup>[139,140]</sup> Ein weiterer Vorteil ist der ferromagnetische Charakter dieses Eisenoxids. Somit ist eine einfache Abtrennung über einen Magneten möglich.<sup>[141]</sup> Aufgrund der einfachen Synthese, der Bioverträglichkeit,<sup>[142,143]</sup> der biologischen Abbaubarkeit und ihrer einfachen Funktionalisierung werden diese Nanopartikel auch in der Medizin verwendet. Sie finden beispielsweise Anwendungen als Kontrastmittel zur Überwachung von Tumoren in der Magnetresonanztomographie (MRI),<sup>[119,144]</sup> als Transportmittel für Chemo- und Biotherapeutika (Moleküle, Drugs, DNA, RNA),<sup>[145,146]</sup> als magnetisch-aufheizbare Partikel in der magnetischen Hyperthermie<sup>[147,148]</sup> oder als Goldumhüllte Eisennanopartikel in der Photothermal Ablation.<sup>[149]</sup>

## 2.2 Gemeinsamkeiten von Eisen und Aluminium

Eisenoxide und Aluminiumoxide zählen mit 5.6% und 8.2%, neben Siliziumdioxid, zu den am häufigsten natürlich vorkommenden Metalloxiden in der Erdkruste.<sup>[150]</sup> Neben den Oxiden, bilden Fe(III)- und Al(III)-Ionen auch Hydroxide und (Oxid)hydroxide aus, die alle in dieser Arbeit unter dem Begriff Eisenoxide bzw. Aluminiumoxide zusammengefasst werden. Innerhalb dieser Strukturen sind die Kationen über Hydroxo- oder

Oxo-Brücken verknüpft. Die Fällung der verschiedenen Metalloxide wird durch die anorganische Polykondensation hervorgerufen. Im Schritt der Initiierung bilden Al(III)- und Fe(III)-Ionen in wässriger Lösung hexa-koordinierte Aquakomplexe  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}$ .<sup>[151]</sup> Die erhaltenen wässrigen Lösungen verhalten sich sauer, da die Aquakomplexe über Ligandenaustauschreaktionen zu aqua-hydroxo-Spezies wie beispielsweise  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{OH})_x]^{(3-x)+}$  hydrolysieren (siehe Gleichung 2.1).



Durch die Zugabe einer Base können über Kondensationsreaktionen die beiden trivalenten Kationen in wässrigen Lösungen eine Vielzahl an Polykationen ausbilden.<sup>[152]</sup> Eine Möglichkeit ist die Olation. Der Aqua-Ligand ist labil und fungiert als Abgangsgruppe. Der nukleophile Angriff der Hydroxygruppe bildet eine Hydroxo-Brücke (M-OH-M) zwischen den zwei Metallzentren aus (siehe Gleichung 2.2). Diese Reaktion ist durch die Labilität der M-OH<sub>2</sub>-Bindung kinetisch kontrolliert. Die Labilität der M-OH<sub>2</sub>-Bindung ist abhängig von der formalen Ladung  $z$  des Kations, dessen Größe sowie der Elektronenkonfiguration. Die Kondensationsreaktion verläuft normalerweise über einen dissoziativen S<sub>N</sub>1-Mechanismus, welcher mit der Ausbildung eines Intermediates mit einer reduzierten Koordinationszahl einhergeht.

$\text{Fe}^{3+}$  ist ein Übergangsmetall-Kation. Bei der Ausbildung der aqua-hydroxo-Komplexe wird die Symmetrie der oktaedrischen Konfiguration (high-spin  $d^5$ ) zur penta-koordinierten Konfiguration für das Intermediat geändert. Bei der Änderung der Symmetrie bleibt die Kristallfeldstabilisierungsenergie jedoch konstant und die Ausbildung der aqua-hydroxo-Komplexe tritt schnell ein. Damit ist die Bildung von Hydroxonium-Ionen verbunden (siehe Gleichung 2.1). Das erklärt den geringen pH-Wert von  $\approx 2$  für wässrige  $\text{FeCl}_3$ -Lösungen.<sup>[152]</sup> Im Gegensatz dazu weisen wässrige  $\text{AlCl}_3$ -Lösungen einen pH-Wert von  $\approx 4$  auf. Für beide wässrigen Lösungen wurden Geschwindigkeitskonstanten für den Austausch des koordinierten Wassers bestimmt. Diese betragen für  $\text{Al}^{3+}$   $k \approx 1 \text{ s}^{-1}$  und für  $\text{Fe}^{3+}$   $k \approx 100 \text{ s}^{-1}$ .<sup>[153]</sup>

Ist kein H<sub>2</sub>O-Ligand als Abgangsgruppe innerhalb der Komplexe vorhanden, kann über einen zwei-Stufen Prozess eine Oxobrücke (M-O-M) aufgebaut werden. Über einen Pro-

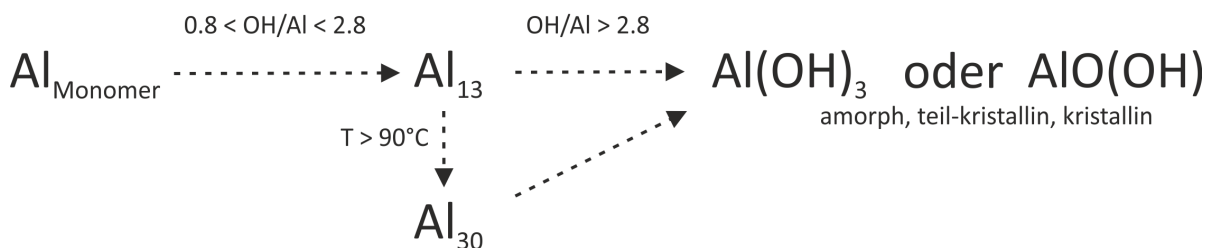
tonentransfer zu einer Hydroxygruppe, kann diese als Abgangsgruppe fungieren. Diese Kondensationsreaktion wird als Oxolation bezeichnet (siehe Gleichung 2.3). Diese Kondensationsreaktionen treten meist später in der Bildung der Metalloxide auf. Beide Kationen bilden isostrukturelle Oxyhydroxide und Oxide aus. Ein Beispiel hierfür sind die  $\alpha$ -Phasen Diaspor ( $\alpha$ -AlO(OH)) und Goethit ( $\alpha$ -FeO(OH)), die in der orthorhombischen Raumgruppe Pbnm kristallisieren.  $\alpha$ -AlO(OH) wird unter hydrothermalen Bedingungen ( $\approx 400^\circ\text{C}$ ) synthetisiert und  $\alpha$ -FeO(OH) fällt in wässrigen Lösungen bei leicht erhöhten Temperaturen aus.<sup>[10]</sup> Trotz der Unterschiede der beiden Kationen in Größe ( $r_{\text{Al}}=0.53 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Fe}}=0.64 \text{ \AA}$ ), Elektronegativität ( $\text{EN}_{\text{Al}}=1.47$ ,  $\text{EN}_{\text{Fe}}=1.72$ ) und der Elektronenkonfiguration ( $\text{Al}^{3+} (2p^6)$ ,  $\text{Fe}^{3+} (3d^5)$ ) zeigen die beiden dreiwertigen Elemente ähnliche Bildungsmechanismen für deren Metalloxide, welche teilweise auch isostrukturell sind.<sup>[154,155]</sup> Die Ähnlichkeit zwischen den Kondensationsreaktionen von Eisen- und Aluminium-Ionen spiegelt sich auch in der Existenz von gemischten GR- sowie Magnetit-Verbindungen wieder.<sup>[10,47,156]</sup>

### 2.3 Polynukleare Aluminiumphasen

Polynukleare Aluminiumphasen sind die Zwischenstufen bei der Hydrolyse einer Aluminiumsalz-Lösung hin zur Bildung von Aluminiumoxiden - oder (oxid)hydroxiden. Seit der ersten Erwähnung einer möglichen polynuklearen Spezies in wässrigen Aluminiumsalz-lösungen 1931, wurde an der Existenz solcher Strukturen geforscht.<sup>[157]</sup> Auch in diesem Artikel wurde schon auf eine Ähnlichkeit zwischen der Hydrolyse von Aluminium- und Eisenhydroxiden in wässriger Lösung verwiesen. Aluminium bildet, wie Eisen, Oxide und (Oxid)hydroxide in hydrolysierten Lösungen. Abhängig vom OH/Al-Verhältnis können die folgenden Hydroxide und Oxyhydroxide auftreten: Gibbsit ( $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>, monoklin), Bayerit ( $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub>, hexagonal), Nordstrandit (Al(OH)<sub>3</sub>, triklin), Diaspor ( $\alpha$ -AlO(OH), orthorhombisch) und Böhmit ( $\gamma$ -AlO(OH), orthorhombisch). Die Bildung der Aluminiumoxide und -oxidhydroxide, ausgehend von einem Aluminiumsalz in wässriger Lösung, wird immer noch stark diskutiert. Diffusions- und pH-Wert-Messungen von hydrolysierten Aluminium-Salz-Lösungen gaben bereits Hinweise auf die Bildung von polynuklearen Al-Clustern in wässriger Lösung.<sup>[158]</sup> Dieser Prozess ist abhängig von dem OH/Al-Verhältnis, der Aluminiumkonzentration, der Basenkonzentration, der Temperatur, der Neutralisationsrate und der Anwesenheit von Fremdionen.<sup>[159]</sup> Eine vereinfachte schematische Zusammenfassung zur Bildung der Aluminium(oxid)hydroxide ist in Abbildung 2.4 gezeigt. Verschiedene Arbeiten zeigten komplexe Bildungsmechanismen mit un-

terschiedlichen Intermediaten und Produkten, abhängig von den Synthesebedingungen. Weiterhin untersuchten viele Arbeitsgruppen nur Teilprozesse dieses Bildungsmechanismus und beschrieben die Bildung von polynuklearen Al-Spezies. Es existieren zwei gegensätzliche Modelle zur Hydrolyse und Polymerisation von Aluminiumsalzen. 1952 beschrieb Brosset das Kern-Verbindungs-Modell (core-links), in dem sich hexamere Einheiten zu größeren Einheiten zusammenlagern.<sup>[158,160]</sup> Das auch Gibbsit-Fragment-Modell genannte Modell beschreibt die Zusammenlagerung der Hexamere  $(\text{Al}_6(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{6+})$  über Koaleszenz zu größeren Fragmenten wie  $[\text{Al}_{54}(\text{OH})_{144}]^{18+}$ , welche auch in der Schichtstruktur von Gibbsit und Bayerit vorkommen. Dieses Modell wird in der Geochemie aufgrund der kristallographischen Ähnlichkeit der Schichtstrukturbildung von Gibbsit unterstützt.<sup>[159,161]</sup> Das Käfig-ähnliche-Modell (cage-like) basiert auf einem  $\text{Al}_{13}$ -Cluster (Kegginstruktur), welche Johansson 1960 strukturell aufklärte.<sup>[162,163]</sup> Bi *et al.* haben 2004 das durchgehende Modell (continuous) vorgeschlagen, dass beide bestehenden Modelle vereint.<sup>[159]</sup> Die unterschiedlichen Hypothesen können miteinander vereint werden, wenn die experimentellen Parameter mit in die Aufstellung des Modells einbezogen werden. So wird beschrieben, dass die Art der Neutralisierung (tropfenweise Zugabe oder sofortige Zugabe) der Aluminiumsalz-Lösung entscheidend für die gebildeten intermediären Spezies ist.<sup>[159]</sup> Aufgrund der vielen experimentellen Beweise zum cage-like-Modell sowie der Übereinstimmung mit den in der Arbeit erzeugten Daten, wird im folgenden nur noch auf die Bildungsmechanismen über die  $\text{Al}_{13}$ -Spezies eingegangen. Um die vorliegenden Spezies in hydrolysierten Aluminiumsalz-Lösung zu untersuchen, wurden oft  $^{27}\text{Al}$ -NMR (in Lösung), Massenspektrometrie und UV/VIS-Spektroskopie mit Hilfe eines Komplexbildungsreagenz (Ferron) als analytische Methoden verwendet.<sup>[164–171]</sup> Somit konnten  $\text{Al}_{13}$ - und auch  $\text{Al}_{30}$ -Cluster in Lösung als Intermediate detektiert werden.<sup>[167,172]</sup> Die strukturelle Aufklärung erfolgte jedoch erst über Röntgenbeugung, nachdem die Cluster in Gegenwart von Sulfat-Ionen kristallisiert wurden.<sup>[162,163,173]</sup> Somit konnte gezeigt werden, dass die Bildung/Fällung von  $\text{Al}_{13}$ -Sulfaten eine indirekte Beschreibung der Intermediate im Bildungsmechanismus von Aluminiumhydroxiden möglich macht. Die Röntgenbeugung kann für mechanistische Untersuchungen der unterschiedlichen kristallinen Al-Phasen sehr hilfreich sein. In den nächsten Abschnitten werden typische Synthesewege der  $\text{Al}_{13}$ -Sulfat-Phasen im wässrigen Medium beschrieben, gefolgt von deren bisher bekannten Strukturen. Mögliche Bildungsmechanismen werden in Abschnitt 2.4 vorgestellt.

Einflussfaktoren: OH/Al-Verhältnis,  $[\text{Al}^{3+}]$ ,  $[\text{OH}^-]$ , T, t, Fremdionen



Methoden:  $^{27}\text{Al}$ -NMR (in Lösung, fest), SAXS, WAXS, UV/VIS, MS, Potentiometrie

**Abbildung 2.4:** Vereinfachte Darstellung der  $\text{Al}^{3+}$ -Hydrolyse zu den Aluminium(oxid)hydroxiden. Oberhalb des Schemas sind die typischen Parameter gezeigt, welche die Bildung der einzelnen Phasen beeinflussen. Unterhalb sind analytische Methoden aufgeführt, welche typischerweise zur Analyse herangezogen werden: Röntgen-Kleinwinkelstreuung (SAXS), Röntgenbeugung am Einkristall oder Pulver (WAXS), UV/VIS-Spektralphotometrie (UV/VIS), Massenspektrometrie (MS).

## Synthesen von $\text{Al}_{13}$ -Sulfat-Phasen

Die wässrigen Lösungen, in denen  $\text{Al}_{13}$ -Cluster vorliegen, wurden über verschiedene Synthesen hergestellt. Zu Beginn wird eine Aluminiumsalz-Lösung teilweise hydrolysiert.  $\text{AlCl}_3$ ,<sup>[174–178]</sup>  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,<sup>[179–181]</sup> seltener  $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ <sup>[158,160,182]</sup> und  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ <sup>[183]</sup> dienen meist als Aluminiumquelle. Die Hydrolysereaktion erfolgte in Gegenwart einer Base (meist  $\text{NaOH}$ ,<sup>[174,178,184]</sup>  $\text{KOH}$ ,<sup>[185]</sup>  $\text{NH}_3$ ,<sup>[186]</sup>  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,<sup>[187,188]</sup>  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ <sup>[189]</sup>) und kann bei Raumtemperatur<sup>[180,187,190–192]</sup> oder erhöhten Temperaturen<sup>[162,163,166,174,176,178,179,193–195]</sup> erfolgen. Die Konzentration der Edukte, das OH/Al-Verhältnis sowie die Neutralisationsrate sind weitere Parameter, welche die Bildung der  $\text{Al}_{13}$ -Cluster beeinflussen.<sup>[159]</sup>

Die Bildung kristalliner  $\text{Al}_{13}$ -Phasen kann mit verschiedenen Fällungsreagenzien erreicht werden.  $\text{Al}_{13}$ -Phasen kristallisieren als Sulfate,<sup>[162,163,174,194–196]</sup> Selenate,<sup>[162,163,194]</sup> Oxalate<sup>[174]</sup> oder Chloride.<sup>[197]</sup> Auch bei der Fällung der kristallinen Produkte spielen die Konzentrationen der Vorläufer, das Al/ $\text{SO}_4$ -Verhältnis, die Temperatur sowie die Standzeit eine Rolle.<sup>[159,187]</sup>

In den bisherigen Arbeiten wurden meist nur die Bildung und Kristallisation einer  $\text{Al}_{13}$ -Phase beschrieben. Nur wenige Arbeiten beschreiben systematische Ansätze zur gezielten Kristallisation verschiedener  $\text{Al}_{13}$ -Sulfate.<sup>[187,196]</sup> Zhang *et al.* variierten erstmals Parameter wie Temperatur, Alterungszeit, Al/ $\text{SO}_4$ -Verhältnis und die Zugabe der  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung, um mechanistische Aussagen über die Bildung der Al-Phasen zu treffen.<sup>[196]</sup> Mittels SEM- und Mikroskop-Aufnahmen der verschiedenen Produkte nach einer Reaktionszeit von 12 h und vereinzelt Diffraktogrammen konnten erste ex situ-Ergebnisse



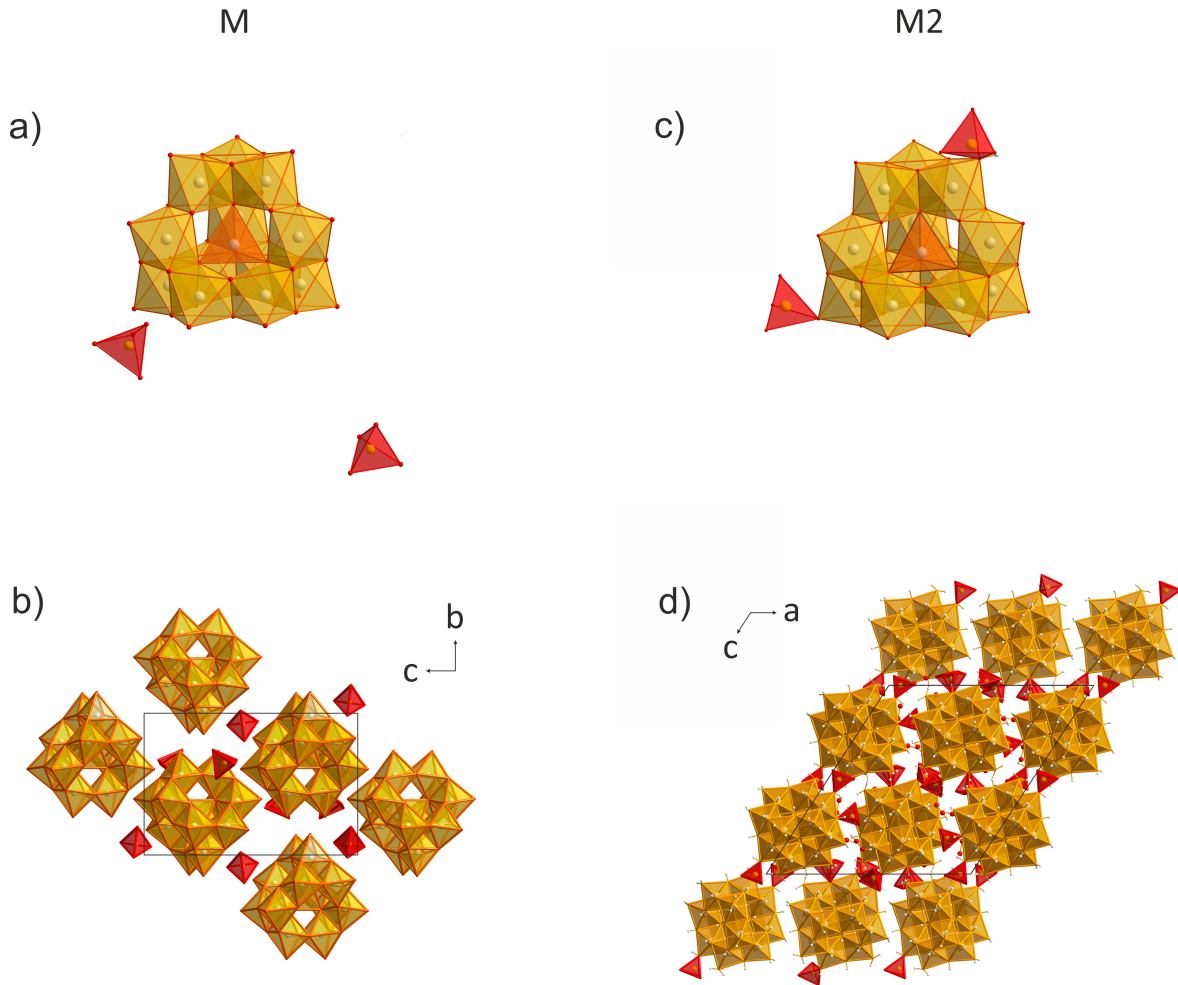
für die Bildungsmechanismen der  $\text{Al}_{13}$ -Sulfat-Phasen erzielt werden. Eine detaillierte Untersuchung der Produkte über WAXS-Untersuchungen sowie der in Lösung gebildeten Al-Phasen ausgehend von einer Vorläufer-Lösung fehlt bisher. Aufgrund der Vielfalt der Versuchsbedingungen sowie Charakterisierungsmethoden, ist ein Vergleich der erhaltenen Produkte nach unterschiedlichen Alterungszeiten schwierig. Im Folgenden erfolgt die strukturelle Beschreibung der  $\text{Al}_{13}$ -Sulfat-Phasen.

## Strukturen der $\text{Al}_{13}$ -Sulfate

Es gibt fünf verschiedene Strukturen der  $\text{Al}_{13}$ -Sulfate. Es wird aus Übersichtsgründen nur auf die in der Arbeit vorkommenden Strukturen eingegangen. Johansson zeigte 1960 erstmals kristallographisch, dass eine polynukleare  $\text{Al}_{13}$ -Spezies existiert, indem er eine  $\text{Al}_{13}$ -Sulfat-Phase kristallisierte.<sup>[162,163,194,195]</sup> Johansson klärte 1960/1963 die monokline Struktur M detailliert auf, welche erstmals 1949 von Bassett und Goodwin hergestellt und beschrieben wurde.<sup>[162,162,186,195]</sup>  $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{25}(\text{H}_2\text{O})_{11}](\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , kurz:  $\text{Al}_{13}(\text{SO}_4)_3$  kristallisiert in der Raumgruppe Pn und deren kristallographische Daten sind in Tabelle 2.2 dargestellt.<sup>[195]</sup> Diese Struktur besteht aus  $\text{Al}_{13}$ -Clustern, welche aus einem  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder und zwölf kantenverknüpften  $\text{AlO}_6$ -Oktaedern aufgebaut sind (siehe Abbildung 2.5a). Dieser Aufbau wird auch als Keggin-Struktur bezeichnet.<sup>[199]</sup> Der  $\text{Al}_{13}$ -Cluster  $[(\text{AlO}_4)\text{Al}_{12}(\text{OH})_{25}(\text{H}_2\text{O})_{11}]^{6+}$  ist sechsfach positiv geladen, wenn die Sauerstoffatome der  $\text{AlO}_6$ -Oktaeder von 25 Hydroxyl-Ionen und elf Wasser-Molekülen stammen.<sup>[195]</sup> Die Elementarzelle enthält  $\text{Al}_{13}$ -Cluster und die Sulfat-Einheiten liegen in deren Zwischenräumen (siehe Abbildung 2.5a, b). Weiterhin zeigte sich, dass die erhaltenen Einkristalle instabil sind und sich zu einer anderen Struktur mit einer Elementarzelle umwandeln, in der die a-Achse doppelt so lang ist.<sup>[195]</sup>

2011 beschrieben Sun *et al.* eine monokline Phase M2.<sup>[198]</sup> Diese Phase weist im Vergleich zur zuvor beschriebenen Struktur einen deutlich erhöhten Anteil an Sulfat-Ionen auf  $[(\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{25}(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{SO}_4)]_4(\text{SO}_4)_8 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ , kurz:  $\text{Al}_{13}(\text{SO}_4)_{12}$ . Zusätzlich bindet in dieser Struktur die Sulfat-Einheit teilweise direkt an die  $\text{Al}_{13}$ -Cluster (siehe Abbildung 2.5c, d). Die direkte Bindung der Sulfat-Ionen an den Cluster sind nur für diese Struktur typisch. In allen anderen  $\text{Al}_{13}$ -Sulfat-Strukturen besetzen die Sulfat-Ionen die Zwischenräume.

Parker *et al.* kristallisierten eine kubische  $\text{Al}_{13}$ -Sulfat-Phase (K) mit der Strukturformel  $\text{Na}[(\text{AlO}_4)\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{SO}_4)_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , kurz:  $\text{NaAl}_{13}(\text{SO}_4)_4$  in der Raumgruppe  $F\bar{4}_23m$ .<sup>[200]</sup> Die kristallographischen Daten sind ebenfalls in Tabelle 2.2 gezeigt. Die Sulfat-Ionen liegen im Zwischenraum zwischen den  $\text{Al}_{13}$ -Gerüsten in der Elementarzelle.



**Abbildung 2.5:** a) Darstellung des  $\text{Al}_{13}$ -Gerüstes für die monokline Struktur M ( $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{25}(\text{H}_2\text{O})_{11}](\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , kurz:  $\text{Al}_{13}(\text{SO}_4)_3$ ) sowie die Sulfat-Ionen, welche in den Zwischenräumen vorliegen.<sup>[195]</sup> b) Darstellung eines Ausschnitts der Kristallstruktur für  $\text{Al}_{13}(\text{SO}_4)_3$  entlang der a-Achse.<sup>[195]</sup> c) Darstellung des  $\text{Al}_{13}$ -Gerüstes für die monokline Struktur M2 ( $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{25}(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{SO}_4)_4](\text{SO}_4)_8 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ , kurz:  $\text{Al}_{13}(\text{SO}_4)_{12}$ ).<sup>[198]</sup> Die Sulfat-Ionen sind teilweise direkt an das  $\text{Al}_{13}$ -Gerüst gebunden. d) Darstellung eines Ausschnitts der Kristallstruktur für  $\text{Al}_{13}(\text{SO}_4)_{12}$  entlang der b-Achse.<sup>[195]</sup> Jede Darstellung enthält die Koordinationspolyeder für die oktaedrisch koordinierten  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen (gelb), tetraedrisch koordinierten  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen (orange) und die  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen (rot).

**Tabelle 2.2:** Angabe der kristallographischen Daten für die kubische  $\text{Al}_{13}$ -Phase  $\text{K}$ ;  $^{[200]}$  die monokline Struktur  $\text{M}^{[195]}$  und die monokline Struktur  $\text{M2}$ .  $^{[198]}$ 

	<b>K</b>	<b>M</b>	<b>M2</b>
Struktur	$(\text{Na}[(\text{AlO}_4)\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{SO}_4)_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$	$[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{25}(\text{H}_2\text{O})_{11}](\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{25}(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{SO}_4)_4](\text{SO}_4)_8 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
kurz	$\text{NaAl}_{13}(\text{SO}_4)_4$	$\text{Al}_{13}(\text{SO}_4)_3$	$\text{Al}_{13}(\text{SO}_4)_{12}$
$\text{Al}_{13}$ -Gerüst	$[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$	$[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{25}(\text{H}_2\text{O})_{11}]^{6+}$	$[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{25}(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{SO}_4)_4]^{4+}$
Kristallsystem	kubisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$\bar{\text{F}}4_23\text{m}$	Pn	P2/c
a/Å	17.86	14.18	20.80
b/Å		11.50	11.64
c/Å		17.73	22.86
$\beta/^\circ$		102.3	123.00

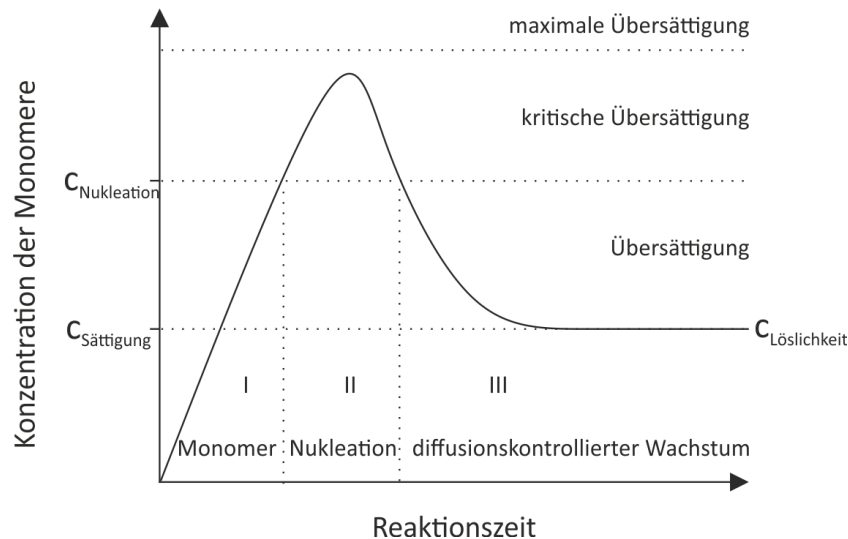
## 2.4 Kristallisation

Die Kristallisation eines Stoffes erfolgt prinzipiell in zwei Stufen, die Keimbildung (Nukleation) und das Wachstum. Im Folgenden wird auf die klassische Nukleationstheorie eingegangen, die LaMer-Theorie sowie die klassischen Wachstumsmechanismen. Es wird auch ein Einblick in die nicht klassische Kristallisation gegeben. Generell wird zwischen homogener und heterogener Nukleation unterschieden. Die homogene Nukleation ist ein stochastischer Prozess, bei der Nukleationskeime spontan und zufällig gebildet werden, wenn ein superkritischer Zustand wie Übersättigung hervorgerufen wird. Die heterogene Nukleation ist ein wesentlich schnellerer Prozess als die homogene Nukleation. Es handelt sich bei der heterogenen Nukleation um die Keimbildung an einer Oberfläche und ist in dem Herabsetzen der Aktivierungsenergie bei der Anlagerung des Nukleationskeims begründet.

### 2.4.1 Klassische Nukleations Theorie

Basierend auf den Arbeiten von Volmer, Weber (1925); Becker und Döring (1935); Frenkel (1939) wird die klassische Nukleationstheorie (CNT) als Nukleation in einem thermodynamischen, makroskopischen Kontext beschrieben.<sup>[201–203]</sup> Die spontane Keimbildung einer Phase setzt aus einer übersättigten Lösung ein, da das System sich in einem thermodynamischen Nichtgleichgewicht befindet. Dabei kondensieren gelöste Monomere zu einem Nukleationskeim mit einer neuen Oberfläche (Monomer-by-Monomer-Nucleation). Dieser Prozess wird mit der freien Energie des entstehenden Keims beschrieben, welche sich aus dem positiven Oberflächenenergie-Term und dem negativen Volumenenergie-Term, der neu gebildeten Phase, zusammensetzt. In den Energieterm der Oberfläche geht der Radius des Keims zum Quadrat ein, wobei der Radius beim Energieterm des Volumens mit der dritten Potenz eingeht. Zu Beginn der Nukleation dominiert der Oberflächenenergieterm mit steigendem Radius. Die freie Energie nimmt zu und die Auflösung der Keime ist wahrscheinlicher. Ab einem kritischen Radius überwiegt der Einfluss des Volumenenergieterms und der Keim wird stabil und wächst. Die Überwindung der Aktivierungsenergie (Keimbildung) ist ein seltenes Event.

Eine Übertragung der klassischen Nukleation auf die Nukleation und das Wachstum von Nanopartikeln veröffentlichte LaMer in seiner Theorie im Jahr 1950.<sup>[204]</sup> LaMer beschäftigte sich mit der Nukleation und dem Wachstum monodisperser Kolloide, indem er eine ethanolhaltige Lösung aus Schwefel mit Wasser titrierte.<sup>[204]</sup> Das Konzept beinhaltet die Trennung der Nukleation vom Wachstum der Keime und kann in drei Regionen eingeteilt werden (siehe Abbildung 2.6). In Region I nimmt die Konzentration der Mono-



**Abbildung 2.6:** Darstellung des LaMer Modells.<sup>[204]</sup>

mere im System mit der Zeit bis zur Sättigungskonzentration  $c_s$  zu. Die Konzentration steigt weiter an und die Übersättigung der Lösung tritt ein. In Region II tritt ab einer Konzentration  $c_{\text{Nukleation}}$  eine spontane Nukleation von Keimen auf und wird als kritischer Übersättigungsbereich bezeichnet. In kurzer Zeit wird eine große Anzahl an Keimen gebildet (burst nucleation). Aufgrund des großen Verbrauchs an Monomeren bei der Keimbildung sinkt die Konzentration unter  $c_{\text{Nukleation}}$ . Die Lösung ist noch übersättigt, doch es werden keine weiteren Keime gebildet. Die Nukleation ist beendet und die Partikel wachsen durch Monomerdiffusion (Region III). Für die Bildung monodisperser Partikel ist eine schnelle Nukleation und ein langsames Wachstum entscheidend.

### 2.4.2 Klassische Wachstumsmechanismen

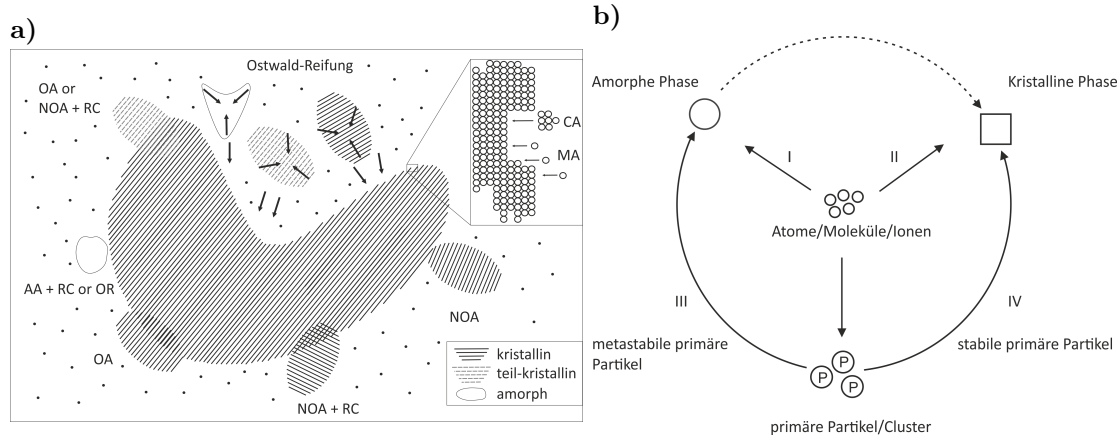
Nach der klassischen Theorie erfolgt aufgrund des hohen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses des Keims das Anlagern von Monomeren (Moleküle/ Atome; monomer-by-monomer attachment) aus Lösung.<sup>[205]</sup> Neben der diffusionskontrollierten Anlagerung spielen auch Prozesse wie Ostwald-Reifung, Koaleszenz, Agglomeration und Aggregation eine Rolle für das Wachstum der Keime. Die Ostwald-Reifung, erstmals beschrieben von Wilhelm Ostwald 1900, erklärt das Wachsen von größeren Partikeln, indem sich kleinere Partikel auflösen und die entstandenen Monomere oder kleineren Einheiten sich an die größeren Partikel anlagern.<sup>[206]</sup> Im Gegensatz zur Ostwald Reifung, entsteht Koaleszenz bei der Zusammenlagerung von Partikeln gleicher Zusammensetzung, zur Reduzierung des Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses. Können die Partikel in Lösung nicht stabilisiert werden, lagern sich die Partikel zusammen. In Abhängigkeit von der

Bindung der Partikel untereinander, kann Aggregation oder Agglomeration eintreten. Agglomeration beschreibt das Zusammenlagern der Partikel über schwache Bindungen, wie beispielsweise Van-der-Waals-Kräfte. Die Oberfläche der Agglomerate ist in einem gleichen Größenbereich wie die Summe der Oberflächen der Partikel.<sup>[5]</sup> Im Gegensatz dazu beruht das Zusammenlagern der Partikel bei Aggregation auf starken Bindungen, wie kovalenten oder ionischen Bindungen. Die Oberfläche der Aggregate ist kleiner im Vergleich zu der Summe der Oberflächen der Partikel.<sup>[5]</sup>

### 2.4.3 Nicht-klassische Ansätze

Trotz des Erfolgs der klassischen Nukleations- und Wachstumstheorie, gibt es Kristallisationen, die nicht mit klassischen Ansätzen beschrieben werden können. Mechanistische Untersuchungen in biologischen und geologischen Systemen zeigen, dass Nukleation und Kristallwachstum im nicht klassischen Sinne möglich sind. Beispiele sind die Ausbildung einer amorphen Phase als Nukleationskeim unterhalb der Übersättigung des Systems nach der klassischen Nukleationstheorie für die Bildung von Calciumphosphaten,<sup>[207]</sup> die Aggregation von primären Partikeln in der Magnetitbildung,<sup>[101]</sup> die Ausbildung von (meta)stabilen Pränukleationsclustern in der Bildung von amorphen Eisenoxiden<sup>[208,209]</sup> oder die Bildung von Mesokristallen (DL-Alanin) in der Gegenwart von Polymeren (regelmäßiges Gerüst aus primären kristallinen Partikeln).<sup>[210]</sup> Das bedeutet, dass ein klassischer monomerbasierter Reaktionspfad sich zu einem nicht-klassischen partikelbasierten Reaktionspfad ändert.<sup>[2,211]</sup> Partikel bedeutet in diesem Kontext, dass auch komplexere Einheiten wie Multi-Ionen-Komplexe, Oligomere, kristalline, amorphe oder flüssige Nanopartikel während des Nukleationsprozesses auftreten.<sup>[2]</sup> Allgemein wird es als Kristallisation durch Partikelanlagerung (crystallisation by particle attachment, CPA) bezeichnet. Die gerichtete Aggregation oder Anlagerung (oriented attachment, OA) bezieht sich auf die Anwesenheit von kristallinen Nanostrukturen.<sup>[211]</sup> Diese orientierten Nanokristalle können iso-orientierte Kristalle bilden, die zu Einkristallen fusionieren.<sup>[210,212]</sup> Die kristallinen Nanostrukturen können aber auch als Superstrukturen der Nanokristalle (Mesokristalle) angesehen werden, welche als Intermediat zwischen den Nanopartikeln und Einkristallen fungieren.<sup>[2,210]</sup> Die verschiedenen Möglichkeiten der Partikelanlagerung beim Wachstum sind in Abbildung 2.7a gezeigt. Mögliche auftretende molekulare Prozesse sind orientiertes Anlagern (OA), nicht- oder halb-orientiertes Anlagern (NOA), amorphes Anlagern (AA), Ostwald-Reifung (OR), Rekristallisation (RC), molekulare Anlagerung (MA (klassisches Wachstum)), komplexe Anlagerung (KA, (z.B. Oligomere)).<sup>[2]</sup>

Amorphe Eisenoxide werden im wässrigen Medium mit der Bildung von Pränukleations-



**Abbildung 2.7:** a) Darstellung verschiedener Wachstumsmechanismen an einem kristallinen System nach De Yoreo.<sup>[2]</sup> Die Pfeile geben die die Bewegungsrichtung der Monomere, Cluster oder Oberflächen an. Die Pfeile innerhalb einer Einheit, zeigt das „Schrumpfen“ der kleineren Partikel im Vergleich zum größeren Partikel an (Ostwald-Reifung). OA: orientiertes Anlagern, NOA: nicht- oder halb-orientiertes Anlagern, AA: amorphes Anlagern, RC: Rekristallisation, MA: molekulare Anlagerung, CA: Cluster-Anlagerung. b) Die schematische Darstellung der möglichen Reaktionspfade für die Bildung amorpher oder kristalliner Phasen ausgehend von Atomen, Molekülen oder Ionen. Die Nukleation von kristallinem Magnetit über eine metastabile amorphe Phase nach der Ostwaldschen Stufenregel (I) oder direkt aus den Monomeren (II) wird gezeigt. Wenn primäre Partikel oder Cluster als Nukleationskeime dienen, können diese aggregieren und über eine amorphe Zwischenstufe zum kristallinen Produkt (III) oder direkt in die kristalline Phase übergehen (IV).<sup>[101]</sup>

clustern (PNC) beschrieben.<sup>[208]</sup> Diese sind eine Ansammlung von schwach gebundenen Komplexen mit einem hohen dynamischen Charakter. Anders gesagt, es sind dynamische Polykondensationspolymere, welche im Gleichgewicht mit den Ionen in Lösung sind und keine Phasengrenze zum umliegenden System aufweisen.<sup>[209]</sup> PNCs entstehen im untersättigten Bereich und sind stabil, indem sie sich ständig spalten und wieder zusammenlagern.<sup>[208]</sup> Mit fortlaufender Reaktionszeit nimmt die Dynamik des Systems ab und die PNCs bilden einen sogenannten „Nanotropfen“ (Nukleationsevent) und somit eine nanoskopische Flüssig-Flüssig-Separation von den Ionen. Im Anschluss aggregieren diese zu einer amorphen Phase bzw. zu einem Nanopartikel im Falle der amorphen Eisenoxide.<sup>[208]</sup>

Die Bildung von kristallinen Eisenoxiden im wässrigen Medium wird meist mit der partikelbasierten Kristallisation erklärt.<sup>[101,211,213]</sup> Bei der Bildung von Hämatit aus Akaganeit oder dem Wachstum von Goethit aus Ferrihydrit liegt die gerichtete Aggregation (OA) von kristallinen Partikeln zu Grunde.<sup>[214,215]</sup> Im Gegensatz dazu beschrieben Baumgartner *et al.* die Bildung von Magnetit über primäre Partikeln, welche amorphe Polykationen oder Ferrihydrit sein können.<sup>[101,216]</sup> Durch das Zusammenlagern derer wird eine kristal-

line Phase, Magnetit, gebildet.<sup>[101]</sup> Es liegt kein OA vor, da die Partikel nicht kristallin sind. Es entsteht auch kein amorphes Intermediat, wie es bei anderen Prozessen wie der Bildung von Calciumcarbonat, -phosphat oder der amorphen Eisenoxide beobachtet wurde.<sup>[209]</sup> Dies kann damit erklärt werden, dass die primären Partikel bereits Nukleationskeime sind und keine Pränukleationscluster. Die Energie, die für die Umwandlung der primären Partikel in die neue Phase (amorphe Phase oder kristalline Phase) aufgebracht wird, muss mit in Betracht gezogen werden. Abhängig von der Stabilität der primären Cluster (stabil, metastabil) wird die kristalline Phase oder die amorphe Phase gebildet (siehe Abbildung 2.7b).<sup>[101]</sup> In der Literatur wird auch die Bildung eines  $\text{Fe}_{13}$ -Keggin als Vorläufer für die Bildung von Ferrihydrit und Magnetit diskutiert.<sup>[213,217,218]</sup> Die Gruppe um Nyman konnte ein  $\text{Fe}_{13}$ -Cluster isolieren, indem sie diesen mit  $\text{Bi}^{3+}$ -Ionen stabilisierten.<sup>[213,217]</sup> Shaw *et al.* zeigten mittels SAXS die direkte in situ-Beobachtung eines  $\text{Fe}_{13}$ -Keggin Clusters als Intermediat bei der Bildung von aggregierten Ferrihydrit-Nanopartikeln in wässriger Lösung.<sup>[218]</sup> Jedoch erfolgte keine strukturelle Aufklärung des Clusters. Die Ergebnisse beider Autoren deuten darauf hin, dass es sich bei den  $\text{Fe}_{13}$ -Spezies um Pränukleationscluster handelt, jedoch zeigen diese keine hohe Dynamik, welches eine Eigenschaft von PNCs sein sollte.<sup>[209]</sup>

Zur Beschreibung eines Reaktionsmechanismus dient die ostwaldsche Stufenregel und besagt: Ein System kristallisiert aus einer Phase nicht direkt in den stabilsten Zustand, sondern in Stufen unter dem kleinstmöglichen Verlust an freier Energie bzw. in die Form mit der „nächstähnlichen“ freien Energie.<sup>[1]</sup> In einem thermodynamisch kontrollierten Nukleationsprozess (schnelle Diffusion und kleine Keime) ist die erste gebildete Phase, die mit der geringsten freien Energiebarriere. Wenn die Phase metastabil zur thermodynamisch stabileren Phase ist und die Energiebarrieren für weitere Transformationen gering sind, dann ist eine stufenweise Umwandlung möglich. Das Produkt ist die stabilste Phase anstelle eines einzelnen Nukleations-Wachstums Event.<sup>[216]</sup> Diese Beschreibung des Reaktionspfads findet in der klassischen als auch in der nicht-klassischen Kristallisation seine Anwendung.<sup>[2,219]</sup>

Wie bereits erwähnt ist die Chemie von Aluminium und Eisen ähnlich. Es gibt verschiedene Faktoren, die einen Einfluss auf die Bildung des  $\text{Al}_{13}$ -Komplexes haben. Insbesondere die Temperatur sowie das OH/Al-Verhältnis bestimmen den  $\text{Al}_{13}$ -Anteil in der Lösung. Es gibt zwei Modelle, die die Bildungsmechanismen der Keggin-Cluster beschreiben.<sup>[220]</sup> In beiden Modellen sind planare kantenverknüpfte Trimere  $[\text{Al}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{5+}$  die Vorläufer der Keggin-Cluster. Im ersten Model nach Michot *et al.* kondensieren die Trimere um ein Monomer, welches zu Beginn sechsfach koordiniert ist.<sup>[221]</sup> Bei der Bildung des  $\text{Al}_{13}$ -Komplexes verliert das Monomer koordinierte Sauerstoffe.<sup>[152,222]</sup> Über



EXAFS-Messungen im wässrigen Medium konnten Michot *et al.* das Wachstum des  $\text{Ga}_{13}$ -Clusters beschreiben, welcher strukturell dem  $\text{Al}_{13}$ -Cluster ähnlich ist.<sup>[221]</sup> Über die spektroskopischen Messungen wurde gezeigt, dass planare Trimere um ein metastabiles Tetramer kondensieren. Die exakte Struktur des Tetramers ist unklar. Entweder ist das Monomer  $\text{M}(\text{O})_6$  mit dem planaren Trimer kantenverknüpft oder eckenverknüpft. Über EXAFS-Messungen konnte die Bildung eines Tetramers gezeigt werden, indem das  $\text{M}(\text{O})_6$  kantenverknüpft ist. Jedoch kann das Tetramer, welche das eckenverknüpfte Monomer enthält, leicht den Kern (tetraedrisch koordinierten Aluminium) des Keggin-Clusters bilden, indem zwei gebundene Wassermoleküle abgespalten werden.<sup>[221]</sup> Das zweite Modell zur Bildung der  $\text{Al}_{13}$ -Keggin-Struktur beschreibt die Kondensation von planaren Trimeren um ein  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -Ion.<sup>[223–225]</sup> Dieses bildet sich lokal aufgrund der schlechten Durchmischung beim Titrieren. Die Grundaussage aus beiden Modellen ist, dass sich in den wässrigen Lösungen schnell „Vorstufen“ (Trimere) bilden, welche die Bausteine für das  $\text{Al}_{13}$ -Keggin sind. Allgemein ist das  $\text{Al}_{13}$ -Keggin kein Pränukleationscluster, sondern eher ein Nanopartikel.<sup>[209]</sup> Es zeigt in Lösung bereits eine stabile Struktur und geringe Dynamik. Die Oligomere, die das  $\text{Al}_{13}$ -Keggin bilden, könnten als Pränukleationscluster angesehen werden.<sup>[209]</sup>

Das  $\text{Al}_{13}$ -Keggin ist relativ unreaktiv, wenn es in wässriger Lösung gebildet wurde.<sup>[226]</sup> Es kann aber durch die Erhöhung des  $\text{OH}/\text{Al}$ -Verhältnisses, der Temperatur bzw. das Altern (6 Monate bei Raumtemperatur<sup>[168]</sup>) der Lösung weiter kondensieren.<sup>[159,166,168,169,226]</sup> Rowsell *et al.* und Allouche *et al.* zeigten unabhängig voneinander 2000 erstmals die Existenz eines kristallinen  $\text{Al}_{30}$ -Clusters ( $[\text{Al}_{30}\text{O}_8(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{24}](\text{SO}_4)_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) ausgehend von einer  $\text{Al}_{13}$ -Lösung durch die Fällung mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .<sup>[173,227]</sup> Über  $^{27}\text{Al}$ -NMR konnte beim Erhitzen einer  $\text{Al}_{13}$ -Lösung bei 85 oder 130 °C die Abspaltung von Monomeren vom  $\text{Al}_{13}$ -Cluster gezeigt werden.<sup>[168]</sup> Ein Monomer bildet zusammen mit dem  $\text{Al}_{13}$ -Cluster eine neue polynukleare Spezies  $\text{Al}_{14}$ . Diese konnte mittels  $^{27}\text{Al}$ -NMR während der Reaktion verfolgt, jedoch nicht strukturell aufgeklärt werden.<sup>[168]</sup> Nach einer möglichen Isomerisierung von  $\epsilon\text{-Al}_{13}$  zu  $\delta\text{-Al}_{13}$  kann das  $\text{Al}_{30}$ -Polykation aus zwei  $\delta\text{-Al}_{13}$ , verbunden über vier  $\text{AlO}_6$ -Oktaeder, gebildet werden. Ein weiteres Wachstum zu  $\text{Al}(\text{OH})_3$  wird in diesem Artikel nicht beschrieben, nur die mögliche Bildung von  $\gamma\text{-Al}_{13}$  und  $\beta\text{-Al}_{13}$  abhängig von deren Signalen im  $^{27}\text{Al}$ -NMR. Shafran *et al.* bestätigten die Bildung einer  $\text{Al}_{30}$ -Spezies.<sup>[169]</sup> Die Bildung von Aluminiumhydroxiden wurde über eine indirekte Methode bestimmt, indem die Summe der Konzentration aller detektierbaren Al-Spezies von der eingesetzten Konzentration abgezogen wurde. Ob sich kristallines oder amorphes  $\text{Al}(\text{OH})_3$  bildet, wird nicht beschrieben. Allgemein ist die Bildung einer amorphen Phase oder eines Gels (z.B. pseudo-Bömit ( $\gamma\text{-AlO}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ )) beschrieben,

bevor die Aluminiumhydroxide (Bayerit und Gibbsit, Nordstandit (Altern über 6 Monate<sup>[228]</sup>)) kristallisieren.<sup>[166,167,229–231]</sup> In konzentrierten Al-Lösungen bildet sich dominant Gibbsit und in verdünnten Systemen Bayerit aus.<sup>[220,230]</sup>

## 2.5 In situ-Untersuchungen

In situ-Untersuchungen der Bildung von Metalloxiden geben die Möglichkeit, die Kristallisation unter realen Bedingungen zu detektieren. Die Detektion von Zwischenstufen kann das Verständnis über die Bedingungen für ein gewünschtes Produkt verbessern und Synthesen hin zum gewünschten Produkt lenken. Die experimentellen Herausforderungen sind die kurzen Lebenszeiten der Intermediate, deren Größe (meist im nm-Bereich) sowie deren undefiniertes Auftreten innerhalb einer Reaktionslösung. Die selektierten analytischen Methoden sollten die verschiedenen Phasen (fest, flüssig, kristallin, amorph), welche während des Bildungsprozesses auftreten, detektieren können, ohne das System während der Reaktion zu stören.

Verschiedene analytische Methoden eignen sich für zeitaufgelöste Untersuchungen. Streumethoden, spektroskopische Methoden sowie andere Methoden wie Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) stehen zur Verfügung. Im Rahmen der Arbeit werden zeitaufgelöste Untersuchungen im wässrigen Medium von Eisen- und Aluminium-oxo-Spezies durchgeführt. Aus diesem Grund wird in diesem Teil der Arbeit nur ein Überblick über zeitaufgelöste Messungen an nanopartikulären Metalloxid-Systemen im wässrigen Medium gegeben.

Der Aufbau einer geeigneten Zelle für die in situ-Charakterisierung von wässrigen Lösungen ist abhängig von der gewählten Methode. Für Streuexperimente mit monochromatisierter Strahlung muss der einfallende Röntgenstrahl nur einen kleinen Bereich der Probe treffen, aber nur ein weitaufgefächerter Bereich hinter der Probe, ermöglicht es einen großen Winkelbereich abzudecken. Typischerweise wird eine Kapillare als in situ-Zelle verwendet. Das geringe Volumen und damit verbundene schnelle Aufheizraten sind von Vorteil.<sup>[136]</sup> Streumethoden, welche Röntgen- oder Neutronenstrahlung als Strahlungsquelle nutzen, können zur Bestimmung von amorphen, teilkristallinen oder kristallinen Phasen sowie zur Bestimmung der Partikelgröße verwendet werden. Abhängig vom untersuchten Streuwinkel, werden die Begriffe SAXS (Small-angle X-ray scattering), WAXS (Wide-angle X-ray scattering) oder TS (Total scattering), PDF (Pair distribution function)) verwendet. Eine nähere Beschreibung der einzelnen Methoden erfolgt in Kapitel 3.5.

In situ-WAXS-Untersuchungen an Metalloxiden zeigen die gebildeten kristallinen Zwi-

schenphasen innerhalb des Reaktionspfads auf. Die Gruppe um Shaw zeigte 2010 eine zeitaufgelöste WAXS-Untersuchung des Bildungsprozesses von GR-SO<sub>4</sub> im wässrigen Medium.<sup>[232]</sup> Durch die tropfenweise Zugabe von NaOH zu einer Fe(II)/Fe(III)-sulfat-Lösung mit zwei unterschiedlichen Fe(II)/Fe(III)-Verhältnissen konnten die Intermediate Schwertmannit und Goethit detektiert werden. Die Reaktion erfolgte in einem abgeschlossenen Gefäß und die Reaktionslösung wurde kontinuierlich durch eine Quarzkapillare geführt. Alle 2 min erfolgte eine WAXS-Untersuchung. Die Bildung von GR-SO<sub>4</sub> setzt erst nach einer Reaktionszeit von ca. 6 h ein und dessen stöchiometrische Zusammensetzung hängt mit der pH-Wert-Änderung sowie dem Fe(II)/Fe(III)-Verhältnis zusammen. Die tropfenweise Zugabe von NaOH über mehrere Stunden beeinflusst die Reaktion und die Nutzung einer Quarzkapillare kann Agglomerationen an der Gefäßwand der gebildeten Phasen mit sich ziehen.

Sumoondur *et al.* beschrieben 2008 die in situ-Untersuchung mittels energiedispersiver Röntgenbeugung von Ferrihydrit über GR-SO<sub>4</sub> hin zu Magnetit.<sup>[76]</sup> Die Bildung von GR-SO<sub>4</sub> oder Magnetit als Produkt war abhängig von den Fe(II)/Fe(III)-Verhältnissen (0.5; 1) und dem pH-Wert unter dem Einsatz von NaOH als Base. Die Bildung von GR-SO<sub>4</sub> setzte nach einer Reaktionszeit von 6 - 10 min ein. Aus TEM-Aufnahmen konnte gezeigt werden, dass sich Magnetit-Partikel auf den GR-SO<sub>4</sub>-Plättchen (200 nm) formten. Es wurde von einem Auflösungs-/ Rekristallisationsmechanismus für die Bildung von Magnetit ausgegangen. Die finalen Magnetit-Partikel hatten eine Größe von ca. 100 nm.

Die Durchflussreaktionen wurden für Hydrothermalreaktionen durch gepulste Durchfluss-Reaktoren ausgetauscht.<sup>[233]</sup> Der Vorteil dieser Methode ist, dass ein definiertes Volumen in den geheizten Reaktor injiziert wird und dort für eine vorbestimmte Zeit bleibt. Anschließend wird es abgekühlt. Es kommt nicht zur Trennung von Reaktionen an der Oberfläche der Kapillare und dem sich im Inneren befindlichen Teil der Lösung. Die Bildung von Maghemit-Nanopartikeln ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) unter hydrothermalen bis superkritischen Bedingungen ( $P_{\text{hydrothermal}} = 250 \text{ bar}$ ,  $T_{\text{hydrothermal}} = 270\text{-}420^\circ\text{C}$ ) wurde mittels in situ-WAXS untersucht, ausgehend von einem amorphen Ammonium-eisen(III)citrat-Vorläufer.<sup>[135]</sup> Der Einfluss der Zugabe von anderen Eisensalzen wurde auch bestimmt. Die Erhöhung der Eisenkonzentration des Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9 H<sub>2</sub>O resultierte in größeren Kristalliten für  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Jedoch nahm auch die Ausbildung von Hämatit ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) als Nebenprodukt zu. Die Zugabe von FeCl<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O zur Reaktionsmischung führte zu keiner Veränderung in der Produktbildung.

Einen Reaktionsmechanismus von Maghemit-Nanopartikeln ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mittels TS beschrieb die Gruppe um Bo Iversen, unter Verwendung eines amorphen Ammonium-eisen(III)citrat-Vorläufers unter hydrothermalen Bedingungen ( $P_{\text{kritisch}} = 250 \text{ bar}$ ,  $T_{\text{kritisch}}$

= 270-370 °C).<sup>[136]</sup> Der Vorteil des gesamten Winkelbereichs ist es, dass Informationen über die inter- und intramolekularen Abstände aller Atome erhalten werden. Das Produkt der Reaktion sind Maghemit-Nanopartikel ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) mit einer Kristallitgröße von ca. 10 nm. Die Hydrothermalreaktionen zeigen bereits nach wenigen Minuten die Produktbildung. Die Zeitauflösung entsprach 2 s. In situ-SAXS Untersuchungen wurden an den frühen Stadien der Hydrolyse von  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  durchgeführt, indem ein stopped-flow-System verwendet wurde.<sup>[234]</sup> Die erhaltenen Produkte waren amorphe Eisenoxidhydroxide. Es werden Polykationen als Intermediate postuliert, welche innerhalb von 300 s zu Partikeln mit einem Gyration-Radius von 25 - 40 nm aggregieren.

Absorptionsspektroskopische Methoden, welche Röntgenstrahlung als Strahlungsquelle verwenden, finden ebenfalls Anwendung in der in situ-Charakterisierung von nanopartikulären Metalloxid-Systemen, da Informationen über die Oxidationsstufen (XANES) sowie über die direkten Nachbarn (EXAFS) des angeregten Atoms erhalten werden. Hier spielt die Messzelle eine entscheidende Rolle. Im Vergleich zu den Streuexperimenten kann hier keine gekrümmte Oberfläche, wie es für eine Kapillare typisch ist, verwendet werden. Der Streuquerschnitt der Probe soll im Transmissionsmodus immer gleichbleiben. Absorptionsröntgenspektroskopie an gefrier-getrockneten  $\text{FeCl}_3$ -Lösungen zeigte die Bildung von Monomeren und eine folgende Eliminierung von Chlorid-Ionen aus der ersten Solvathülle bei voranschreitender Polymerisierung.<sup>[20-22,235]</sup> Weiterhin vermuteten die Autoren eine Bildung von Dimeren und Trimeren als Intermediate.<sup>[20,23]</sup> Eine Umwandlung von GR-Cl zu einem Eisenoxidhydroxid Lepidocrocit ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) im wässrigen Medium wurde über in situ-Untersuchungen mittels XANES und EXAFS bestimmt.<sup>[236]</sup>

Eine umfassende Charakterisierung einer Reaktion kann durch die Kombination mehrerer Methoden erreicht werden. Die Gruppe um Bo Iversen untersuchte die Bildung von Magnetit-Nanopartikeln mittels in situ-SAXS- und WAXS in superkritischem Wasser ( $P_{\text{kritisch}} = 221 \text{ bar}$ ,  $T_{\text{kritisch}} = 374 \text{ °C}$ ). Sie verwendeten einen amorphen Ammonium-eisen(III)-citrat-Vorläufer, welcher in einen vorgeheizten Reaktor injiziert wurde. Die Bildung eines amorphen Eisen(III)-hydroxid Nanoclusters wurde postuliert, welcher sich komplett zersetzt, bevor die Kristallisation der Magnetit-Nanopartikel beginnt.<sup>[127]</sup> Die Bildung von Böhmit ( $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ ) wurde ebenfalls mit diesem in situ-Aufbau unter sub- und superkritischen Bedingungen ( $P_{\text{subkritisch}} = 300 \text{ bar}$ ,  $T_{\text{kritisch}} = 350 \text{ °C}$ ), ( $P_{\text{superkritisch}} = 300 \text{ bar}$ ,  $T_{\text{kritisch}} = 400 \text{ °C}$ ) verfolgt.<sup>[237]</sup> Als Vorläufer diente  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ . Innerhalb von 10 s bildete sich ein amorphes Intermediat, welches nach 30 s zu  $\text{AlOOH}$  kristallisierte. Für diese Reaktionen müssen meist hohe Konzentrationen (ca. 1-4 mol/L) eingesetzt werden, um ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Caetano *et*

*al.* untersuchten den Bildungsmechanismus von  $\text{SnO}_2$ -Nanopartikeln, indem sie Raman-spektroskopie und EXAFS-Messungen kombinierten und diese durch SAXS-Daten unterstützten.<sup>[238]</sup> Die Hydrolyse einer ethanolgen Zinn-tetrachlorid Pentahydrat-Lösung führte zu einer Mischung von verschiedenen chloridhaltigen monomeren Zinnkomplexen. Über einen fünf-Schritt-Mechanismus konnten nach der Wasserzugabe, dem Altern und Erhitzen der Lösung  $\text{SnO}_2$ -Nanopartikel erhalten werden.

Der Bildungsmechanismus des  $\text{Ga}_{13}$ -Keggin wurde über eine Kombination von EXAFS und NMR-Messungen im wässrigen Medium untersucht.<sup>[221]</sup> Eine Ga-Salz-Lösung wurde tropfenweise durch eine NaOH-Lösung in verschiedenen OH/Ga-Verhältnissen ( $h = 0-2.2$ ) hydrolysiert und mittels EXAFS über eine in situ-Messzelle mit einer verstellbaren Länge vermessen. Aus den erhaltenen EXAFS-Daten konnten Trimere sowie Tetramere postuliert werden und eine mögliche Kondensation dieser zum  $\text{Ga}_{13}$ -Keggin beschrieben werden. Bis heute ist nicht im Detail verstanden, ob das eckenverknüpfte Tetraeder sich vor der Kondensation oder nach der Kondensation aus dem Oktaeder bildet.

Diese Beispiele zeigen auf, dass in situ-Untersuchungen einen großen Beitrag zum Verständnis von Bildungsmechanismen verschiedener Metalloxide im wässrigen Medium beitragen. Weiterhin sind nur über zeitaufgelöste Untersuchungen Intermediate im Reaktionsmechanismus zugänglich, die bei einer möglichen Isolierung Eigenschaften gegenüber den bekannten thermodynamischen stabilen Phasen haben können. Jedoch kann meist nur die Anwendung mehrerer Methoden ein vollständiges Bild über den vorliegenden Mechanismus geben. Eine mögliche Kombination aus einer Größenbestimmung der Nanopartikel sowie deren Oxidationsstufenänderung kann einen neuen Einblick in den Bildungsmechanismus von Eisenoxidnanopartikeln geben.



## 3 Materialien und Methoden

### 3.1 Chemikalien

Die Chemikalien, welche für die Synthesen eingesetzt wurden, sind in Tabelle 3.1 aufgeführt und wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Zur Herstellung der wässrigen Lösungen wurde MilliQ-Wasser ( $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ,  $\text{TOC} \leq 5 \text{ ppb}$ ) aus einer Reinstwasseranlage (Millipore Corporation) gewonnen. Vor der Nutzung des Wassers für die Synthese, wurde dieses mit Stickstoff angereichert, indem ein  $\text{N}_2$ -Strom durch das MilliQ-Wasser für eine halbe Stunde geleitet wurde.

**Tabelle 3.1:** Angabe der verwendeten Chemikalien mit zugehöriger Summenformel, deren Reinheit sowie dem Hersteller.

Substanz	Summenformel	Reinheit	Hersteller
Aceton	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	$\geq 99.8 \%$	Chemsolute
Aluminium(III)-chlorid Hexahydrat	$\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$\geq 99 \%$	Sigma Aldrich
Eisen(III)-chlorid Hexahydrat	$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$\geq 99 \%$	Sigma Aldrich
Eisen(II)-chlorid Tetrahydrat	$\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$\geq 99 \%$	Sigma Aldrich
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$\geq 99.9 \%$	Chemsolute
Natriumhydroxid	$\text{NaOH}$	$\geq 99 \%$	Sigma Aldrich
Natriumsulfat	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\geq 99 \%$	Merck
Salzsäure	$\text{HCl}$	$\geq 37 \%$	Sigma Aldrich
Triethanolamin	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$	$\geq 99 \%$	Sigma Aldrich

**Tabelle 3.2:** Angabe der Verhältnisse der Eisensalze zueinander  $F$  ( $F = \text{Fe(III)} / (\text{Fe(II)} + \text{Fe(III)})$ ), der Konzentrationen  $\text{Fe(III)}$  für  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Fe(II)}$  für  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , der Gesamteisenkonzentration  $\text{Fe}_{\text{total}}$  sowie der Konzentration der  $\text{OH}^-$ -Ionen und das Verhältnis von  $\text{OH}^- / \text{Fe}_{\text{total}}$  für die TREA-Experimente.  $\text{Fe}_{\text{total}}$  ergibt sich aus der Summe der Konzentrationen für  $\text{Fe(II)} + \text{Fe(III)}$ .

<b>F</b>	<b>Fe(III)</b> (M)	<b>Fe(II)</b> (M)	<b>Fe<sub>total</sub></b> (M)	<b>OH</b> (M)	<b>OH/ Fe<sub>total</sub></b>
0	0	0.033	0.033	4.38	133
0.5	0.016	0.016	0.032	4.41	135
1.0	0.033	0	0.032	4.36	132

## 3.2 Synthese von Eisenoxiden und -oxidhydroxiden mit TREA

Im Folgenden werden nur Reaktionen beschrieben, die erfolgreich zu Eisenoxidnanopartikeln führten bzw. für die Beschreibung des Reaktionsmechanismus entscheidend sind. Für die Herstellung stabiler Nanopartikel wurde die Synthese von Peng *et al.* in abgewandelter Form verwendet.<sup>[120]</sup> Dieser beschreibt die Bildung eines Präzipitats ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) unter Reflux-Bedingungen in einem Autoklaven für eine Reaktionszeit von 3 h. Für die Beschreibung eines Reaktionsmechanismus von Nanopartikeln ist eine Bildung einer kolloidalen Lösung wichtig. Aus diesem Grund wurde die Synthese von Peng *et al.* modifiziert.<sup>[120]</sup>

In einer typischen Synthese wurden 0.31 mol Eisen(III)chlorid Hexahydrat und 0.31 mol Eisen(II)chlorid Tetrahydrat in einem molarem Verhältnis 1:1 in 4 mL Wasser gelöst. Die Gesamteisenkonzentration der Vorläuferlösung entspricht 0.155 M. In einem zweiten Gefäß wurden ca. 12 mL Triethanolamin (TREA) und 4 mL Wasser bei Raumtemperatur gemischt. Die Zugabe von Wasser erfolgte, um die viskose TREA Lösung zu verdünnen. Beide Gefäße wurden getrennt voneinander in einem Ölbad für 10 min auf 115 °C vorgeheizt, um keinen Temperaturgradienten beim späteren Mischen der beiden Lösungen zu erzeugen. Beim Erhitzen der Eisenvorläufer-Lösung wurde die Lösung trüb. Anschließend wurde die TREA-Lösung vollständig mit Hilfe einer Pipette in die Eisenvorläufer-Lösung überführt. Die finale Lösung wurde für 91 min bei 115 °C gleichmäßig gerührt (390 rpm). Falls eine Aufarbeitung für die jeweilige Charakterisierungsmethode (TEM, ESEM, WAXS) erfolgte, wird diese in Abschnitt 3.5 beschrieben.



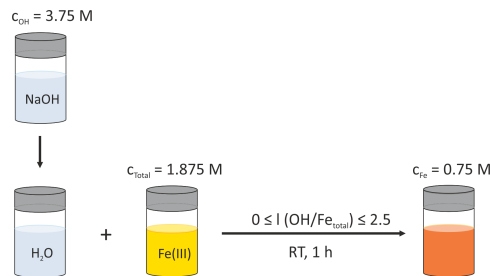
**Tabelle 3.3:** Angabe der HCl-Konzentration sowie des pH-Wertes in der Eisenvorläuferlösung, der Konzentrationen Fe(III) für  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und Fe(II) für  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , der Gesamteisenkonzentration  $\text{Fe}_{\text{total}}$  sowie der Konzentration der  $\text{OH}^-$ -Ionen und das Verhältnis von  $\text{OH}/\text{Fe}_{\text{total}}$  für  $F = 0.5$ .  $\text{Fe}_{\text{total}}$  ergibt sich aus der Summe der Konzentrationen für Fe(II) + Fe(III).

HCl (M)	pH	Fe(III) (M)	Fe(II) (M)	$\text{Fe}_{\text{total}}$ (M)	OH (M)	$h = \text{OH}/\text{Fe}_{\text{total}}$
0	1.9	0.0163	0.0163	0.0326	4.41	135
0.125	1.1	0.0167	0.0167	0.0334	4.34	130
0.15	0.9	0.0162	0.0163	0.0326	4.42	136
0.25	0.6	0.0167	0.0167	0.0335	4.33	129

Weitere Synthesen wurden durchgeführt, indem nur ein Eisenvorläufer eingesetzt wurde ( $F = \text{Fe(III)}/(\text{Fe(II)} + \text{Fe(III)})$ ). Das bedeutet, für den Einsatz von  $\text{FeCl}_3$  als Edukt ist  $F = 1$  und für  $\text{FeCl}_2$  als Edukt ist  $F = 0$ . Die Mischung der beiden Eisensalze, wie zuvor beschrieben ist  $F = 0.5$ . In Tabelle 3.2 sind alle wichtigen Parameter für die unterschiedlichen Experimente zusammengefasst.

Es wurden weitere Versuche durchgeführt, indem für  $F = 0.5$  zur Eisenvorläufer-Lösung verdünnte HCl-Lösungen zugegeben wurden und somit der pH-Wert der schon sauren Eisenchlorid-Lösung weiter herabgesetzt wurde. Hierbei bezieht sich die Konzentration der HCl-Lösung auf das Volumen 4 mL der Eisenvorläufer-Lösung.

### 3.3 Synthese der Akaganeit-Nanopartikel ohne Stabilisator



**Abbildung 3.1:** Schema für die Herstellung der Reaktionslösungen für die verschiedenen Verhältnisse I.

Ein weiterer Ansatz für die Herstellung von Eisenoxidnanopartikeln ist die Synthese im Wässrigen ohne Stabilisator. Für die Reaktion wurden eine 1.875 M Eisen(III)chlorid Hexahydrat-Lösung und eine 3.75 M NaOH-Lösung hergestellt. Die finale Konzentration für die Eisen(III)chlorid-Lösung betrug 0.75 M. Die  $[\text{OH}]/[\text{Fe}]$ -Verhältnisse (1) wurden von 0-2.5 variiert, indem ein definiertes Volumen an NaOH ( $V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{OH}}$ ) zu der gerührten Eisen(III)chlorid-Lösung kontinuierlich bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von wenigen Minuten getropft wurde. Ein Schema zur Herstellung der finalen Lösung ist in Abbildung 3.1 gezeigt und die entsprechenden Volumina und Verhältnisse in Tabelle 3.4.

**Tabelle 3.4:** Angabe des Verhältnisses von  $\text{OH}/\text{Fe}_{(\text{total})} = 1$ , wobei die Eisengesamtkonzentration  $[\text{Fe}_{(\text{total})}]$  der Konzentration von  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  entspricht. Das Volumen  $V_{\text{Fe(III)}}$  steht für das eingesetzte Volumen an  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , welches über alle Experimente konstant blieb.  $V_{\text{OH}}$  und  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  stehen für die eingesetzten Volumina an  $\text{NaOH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  für die finale Lösung.

$1 = \text{OH}/\text{Fe}_{\text{total}}$	$\text{Fe}_{\text{total}}$ (M)	$V_{\text{Fe(III)}}$	$\text{OH}$ (M)	$V_{\text{OH}}$	$V_{\text{H}_2\text{O}}$
0.00	1.875	0.4	3.75	0.00	0.6
0.05	1.875	0.4	3.75	0.01	0.59
0.10	1.875	0.4	3.75	0.02	0.58
0.15	1.875	0.4	3.75	0.03	0.57
0.20	1.875	0.4	3.75	0.04	0.56
0.25	1.875	0.4	3.75	0.05	0.55
0.30	1.875	0.4	3.75	0.06	0.54
0.35	1.875	0.4	3.75	0.07	0.53
0.40	1.875	0.4	3.75	0.08	0.52
0.45	1.875	0.4	3.75	0.09	0.51
0.50	1.875	0.4	3.75	0.10	0.50
0.60	1.875	0.4	3.75	0.12	0.48
0.70	1.875	0.4	3.75	0.14	0.46
0.80	1.875	0.4	3.75	0.16	0.44
0.90	1.875	0.4	3.75	0.18	0.42
1.00	1.875	0.4	3.75	0.20	0.40
1.50	1.875	0.4	3.75	0.30	0.30
2.00	1.875	0.4	3.75	0.40	0.20
2.50	1.875	0.4	3.75	0.50	0.10
3.00	1.875	0.4	3.75	0.60	0.00

## 3.4 Synthese von $\text{Al}_{13}$ -Sulfat-Phasen

Die Herstellung von  $\text{Al}_{13}$ -Komplexen sowie die Herstellung der  $\text{Al}_{13}$ -Sulfate erfolgte nach einer Abwandlung der Synthese von Wang.<sup>[174]</sup> Zu Beginn wurden 3.0179 g (0.0125 mol) Aluminiumchlorid Hexahydrat in 50 mL Wasser gelöst. Die 0.25 M Lösung wurde in einem Ölbad für 15 min auf eine Temperatur von 70 °C erhitzt. Nach dieser Zeit wurden 120 mL einer 0.25 M NaOH-Lösung über eine Spritzenpumpe mit einer Geschwindigkeit von 4 mL/min zur  $\text{AlCl}_3$ -Lösung zugetropft. Die Temperatur wurde konstant auf 70 °C gehalten. Nachdem der Überführung der NaOH-Lösung wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt und über Nacht gerührt. Die Lösung wurde am nächsten Tag über einen Spritzenfilter (200  $\mu\text{m}$ ) filtriert und für die Fällung verwendet. Diese Lösung wird in der Arbeit  $\text{Al}_{13}$ -Lösung genannt. Für die Experimente sollte immer eine frische NaOH-Lösung hergestellt werden. Die Lösung sollte innerhalb von 5 Tagen verwendet werden.

Für die Kristallisation der  $\text{Al}_{13}$ -Sulfat-Phasen wurden verschiedene  $\text{Al}/\text{SO}_4$ -Verhältnisse  $h$  verwendet. Für  $h = 0.44 - 4$  wurde eine 0.23 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung hergestellt, indem 8.0554 g (0.0567 mol)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in 250 mL Wasser gelöst wurden. Für  $h = 0.22 - 0.33$  wurde eine 0.46 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung verwendet. Das Gesamtvolumen für jeden Fällungsversuch betrug 8.67 mL. 5 mL der  $\text{Al}_{13}$ -Lösung wurde mit 3.67 mL, bestehend aus einer  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung und Wasser, versetzt, um ein bestimmtes  $\text{Al}/\text{SO}_4$ -Verhältnis  $h$  zu erreichen (siehe Tabelle 3.5). Die  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung sollte innerhalb von 5 Tagen verwendet werden. Nach der Zugabe der  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung fällt innerhalb von wenigen Minuten unter Rühren (450 rpm) ein weißer Niederschlag aus.

Die Niederschläge wurden nach einer Reaktionszeit von ca. 70 min i) direkt in der Reaktionslösung mittels WAXS untersucht, indem ein 4  $\mu\text{L}$  Tropfen der Reaktionslösung in den akustischen Levitator eingebracht wurde (siehe Abschnitt 3.6.2); oder ii) anschließend aufgearbeitet, indem der Niederschlag über einen Faltenfilter abfiltriert wurde und dreimal mit Wasser gewaschen wurde. Das erhaltene weiße Pulver wurde im Anschluss bei Raumtemperatur getrocknet.

## 3.5 Analytische Methoden zur Charakterisierung

Es wurden verschiedene Methoden verwendet, um die Intermediate sowie die Produkte der Reaktionen zu charakterisieren. Einige Methoden wurden dabei an Laborgeräten durchgeführt. Für zeitaufgelöste Untersuchungen wurde Synchrotronstrahlung verwendet. Für die röntgenbasierten Methoden wird zu Beginn des jeweiligen Abschnitts zuerst

**Tabelle 3.5:** Angabe der Verhältnisse  $h = n_{\text{Al}}/n_{\text{SO}_4}$  für die Experimente. Das Gesamtvolumen setzt sich aus 5 mL der  $\text{Al}_{13}$ -Lösung und 3.67 mL einer Mischung einer  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung und Wasser zusammen. Die Stoffmenge  $n_{\text{Al}}$  ist angegeben für 5 mL der  $\text{Al}_{13}$ -Lösung. Die Stoffmenge  $n_{\text{SO}_4}$  ist angegeben für das jeweils zugesetzte Volumen  $V_{\text{SO}_4}$ . Das Restvolumen ist Wasser ( $V_{\text{H}_2\text{O}}$ ), um das Volumen konstant zu halten.

<b>h</b>	<b><math>n_{\text{Al}}</math> (mmol)</b>	<b><math>n_{\text{SO}_4}</math> (mmol)</b>	<b><math>V_{\text{SO}_4}</math> (mL)</b>	<b><math>V_{\text{H}_2\text{O}}</math> (mL)</b>	<b><math>V_{(\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4)}</math> (mL)</b>
4.05	0.36	0.09	0.40	3.27	3.67
2.00	0.36	0.18	0.81	2.86	3.67
1.00	0.36	0.36	1.62	2.05	3.67
0.66	0.36	0.55	2.43	1.24	3.67
0.44	0.36	0.83	3.67	0.00	3.67
0.33	0.36	1.10	2.43	1.24	3.67
0.29	0.36	1.28	2.83	0.84	3.67
0.25	0.36	1.47	3.24	1.47	3.67
0.22	0.36	1.66	3.67	0.00	3.67

die Methode kurz vorgestellt und im Anschluss die verwendeten Geräte, Versuchsbedingungen und Auswertungen kurz beschrieben. Der akustische Levitator als Probenumgebung wird wie, dessen Kopplung mit verschiedenen Methoden, in einem separaten Abschnitt erläutert. Zu Beginn werden die Methoden erläutert, welche auf Röntgenstrahlung basieren.

## Erzeugung von Röntgenstrahlung

Röntgenstrahlung ist eine Form der elektromagnetischen Strahlung in einem Wellenlängenbereich von  $10^{-3}$  -  $10^1$  nm oder in einem Energiebereich von 3 keV - 500 keV. Es wird zwischen harter und weicher Röntgenstrahlung unterschieden. Weiche Röntgenstrahlung ist in einem Bereich von  $\lambda \geq 1 \text{ \AA}$  ( $E \leq 10 \text{ keV}$ ) und harte Röntgenstrahlung von  $\lambda \leq 1 \text{ \AA}$  ( $E \geq 10 \text{ keV}$ ).<sup>[239]</sup> Im Laborgerät erfolgt die Erzeugung von Röntgenstrahlung durch eine unter Hochvakuum stehende Röntgenröhre. Die an der Kathode erzeugten Elektronen werden durch das Anlegen einer Hochspannung auf die gekühlte Anode beschleunigt und erzeugen bis zu 98 % Wärme in der Anode.<sup>[240]</sup> Ist die absorbierte Energie genau so groß wie die Energie der Schale (K, L, M, usw.) des Anodenmaterials, kommt es zur Absorp-

tion der Energie und ein Elektronenloch entsteht. Die entstandene Lücke wird durch Elektronen der äußeren Schalen aufgefüllt und charakteristische Röntgenstrahlung für diesen Übergang wird emittiert. Die Anode besteht meist aus reinem Molybdän, Kupfer oder Cobalt. Die Übergänge (K, L, M, usw.) werden abhängig von der Schale, aus der ein Elektron heraustritt, beschrieben. Somit steht die K-Strahlung für die „Auffüllung“ der K-Schale aus einer höheren Schale. Zusätzlich kann durch die Angabe der Hauptquantenzahl  $n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) unterschieden werden, aus welcher Schale der Übergang erfolgt. Erfolgt der Übergang eines Elektrons aus der L-Schale, wird dieser Übergang als  $K_\alpha$  ( $\Delta n = 1$ ), und erfolgt er aus der M-Schale als  $K_\beta$  ( $\Delta n = 2$ ) beschrieben. Eine weitere Aufspaltung der Röntgenlinien erfolgt durch das Einbeziehen des Gesamtdrehimpuls  $j$  ( $j = |l \pm s|$ ), welcher den Bahndrehimpuls ( $l$ ,  $l \leq n-1$ ) und das Spinmoment ( $s$  ( $\pm 1/2$ )) beinhaltet. Die Auswahlregeln für den Übergang von der L-Schale in die K-Schale lauten  $\Delta l = \pm 1$ , weshalb nur zwei Übergänge möglich sind. Es ergeben sich zwei Dubletts für den Übergang  $K_{\alpha 1}$  und den Übergang  $K_{\alpha 2}$ , die nah beieinander liegen. Durch den Einsatz eines Monochromators (z.B. Metallfilter, Einkristalle) kann monochromatische Strahlung (meist  $K_{\alpha 1}$ ) erhalten werden, indem die nicht gewollte Röntgenstrahlung abgetrennt wird.

Es gibt unterschiedliche Wechselwirkungen von Röntgenstrahlung mit Elektronen eines Materials. Es können Absorptions- oder Streuprozesse auftreten. Die Absorptionsprozesse werden in Abschnitt 3.5.3 näher beschrieben. Trifft ein Photon auf ein Elektron, kann die Strahlung elastisch (Thomson) und unelastisch (Compton) gestreut werden. Die elastische Streuung beschreibt eine Interaktion ohne Energieverlust, wohin gegen sich bei der inelastischen Streuung die Wellenlänge ändert.<sup>[240]</sup> Für die SAXS und WAXS-Experimente wird nur die elastische Streuung betrachtet.

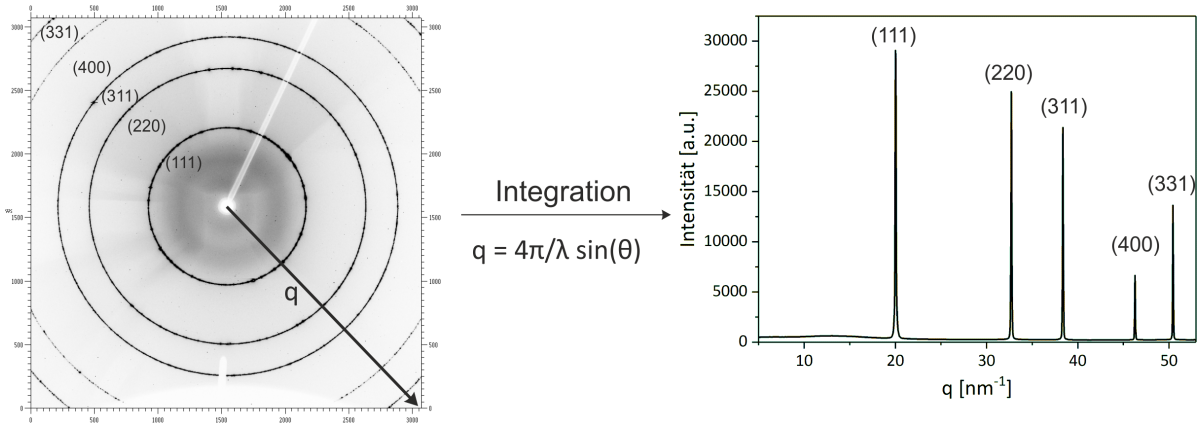
Eine erhöhte Effizienz der Röntgenstrahlung kann durch das Verwenden von Synchrotronstrahlung erreicht werden. Hierbei werden Elektronen auf nahezu Lichtgeschwindigkeit beschleunigt und anschließend durch Magnetfelder auf einer ringförmigen Bahn gehalten. Beide Vorgänge finden unter Vakuum statt. Die Elektromagneten, die die Elektronen auf ihrer Kreisbahn halten, können Ablenkmagnete, Wiggler oder Undulatoren sein. Die Intensität der Strahlung sowie die Brillianz nimmt in der gleichen Reihenfolge zu. Bei diesem Ablenkprozess senden die Elektronen einen Großteil ihrer Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung aus.<sup>[240]</sup> Die Synchrotronstrahlung ist sehr energiereich, intensiv mit einer hohen Brillianz und polychromatisch. Mit Hilfe von Monochromatoren kann die gewünschte Wellenlänge der Strahlung eingestellt werden. Aufgrund des hohen Photonenflusses können kurze Messzeiten erreicht werden sowie eine bessere Durchdringung des zu untersuchenden Materials.<sup>[240]</sup>

### 3.5.1 Röntgenweitwinkelstreuung

Für die Röntgenbeugung (X-ray diffraction (XRD), Wide-angle X-ray scattering (WAXS)) werden oft Wellenlängen zwischen 0.5 Å- 2.5 Å verwendet, weil diese der Größenordnung für die kürzesten interatomaren Abstände in einem organischen oder anorganischen Material entsprechen. Ein Kristall ist ein homogener Festkörper, der in alle drei Raumrichtungen eine Fernordnung aufweist.<sup>[241]</sup> Für die Beschreibung eines Kristalls ist die Definition einer kleinstmöglichen Einheit, der Elementarzelle, notwendig. Diese Einheit kann durch Translationsoperationen das gesamte Kristallgitter beschreiben sowie auch die Symmetrie des Kristalls wiedergeben. Zur Beschreibung der Elementarzelle werden die Gitterkonstanten  $a, b, c$  und die zwischen diesen Konstanten aufgespannten Winkeln  $\alpha, \beta, \gamma$  genutzt. Trifft die Röntgenstrahlung auf ein Objekt, das in alle drei Raumrichtungen eine Fernordnung aufweist, tritt eine Interferenz am Kristallgitter auf und diese wird in alle Raumrichtungen abgelenkt, ohne dass sich dabei die Wellenlänge verändert. Diesen Vorgang nennt man Röntgenbeugung. Die Interferenz ist positiv, wenn der Abstand  $d$  zwischen zwei Netzebenen des Kristalls ein ganzzahliges Vielfaches  $n$  der Wellenlänge  $\lambda$  ist und der Einfallswinkel  $\theta$  (Glanzwinkel) gleich dem Ausfallswinkel ist. Dieses Phänomen wird durch die Bragg-Gleichung (Gleichung 3.1) beschrieben. Ein Pulver enthält viele Kristallite, die zufällig verteilt sind. Trifft die gebeugte Strahlung des Pulvers auf einen Flächendetektor, werden Debye-Ringe (Beugungsringe) detektiert, die für eine Netzebene ( $hkl$ ) stehen. Die Positionen der Ringe werden über den Streuvektor  $q$  beschrieben und können über Integration in ein 1D-Diffraktogramm umgewandelt werden (siehe Abbildung 3.2).

$$2 \cdot d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (3.1)$$

Die Diffraktogramme der Akaganeit-Proben (Abschnitt 4.1.1) sowie der Aluminiumsulfat-Phasen (Abschnitt 4.3) wurden mit dem Diffraktometer D8 Advance (Bruker AXS, Deutschland) aufgenommen. Es wurde in Bragg-Brentano-Geometrie gemessen. Die Proben wurden auf einem Si-Einkristall-Probeträger präpariert, aufgrund der geringen Masse des Produktes. Als Röntgenröhre diente eine Cu-Kathode ( $K_{\alpha 1} = 1.5406 \text{ Å}$  und  $K_{\alpha 2} = 1.5444 \text{ Å}$ ) und als Detektor ein LynxEye-Detektor. Ein typisches Diffraktogramm wurde in einem  $2\theta$ -Bereich von 5 - 70° mit einer Schrittweite von 0.02° und einer Bestrahlungsdauer von 2-3 s aufgenommen. Aufgrund der minimalen Masse des Produktes der



**Abbildung 3.2:** Darstellung des 2D-Beugungsbildes des Si-Standards (SRM640d) mit den Debye-Ringen (hkl) und die Umwandlung über Intergration in das 1D-Diffraktogramm. Die hellen Schattierungen im 2D-Beugungsbild sind dem Beamstop sowie dem experimentellem Aufbau zuzuordnen.

Magnetit-Proben wurden diese am Synchrotron vermessen.

Die durchschnittliche Ausdehnung der Kristallite einer Probe kann aus einem Diffraktogramm bestimmt werden, indem die Scherrer Gleichung verwendet wird.<sup>[242,243]</sup>

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{B \cos(\theta_{hkl})} \quad (3.2)$$

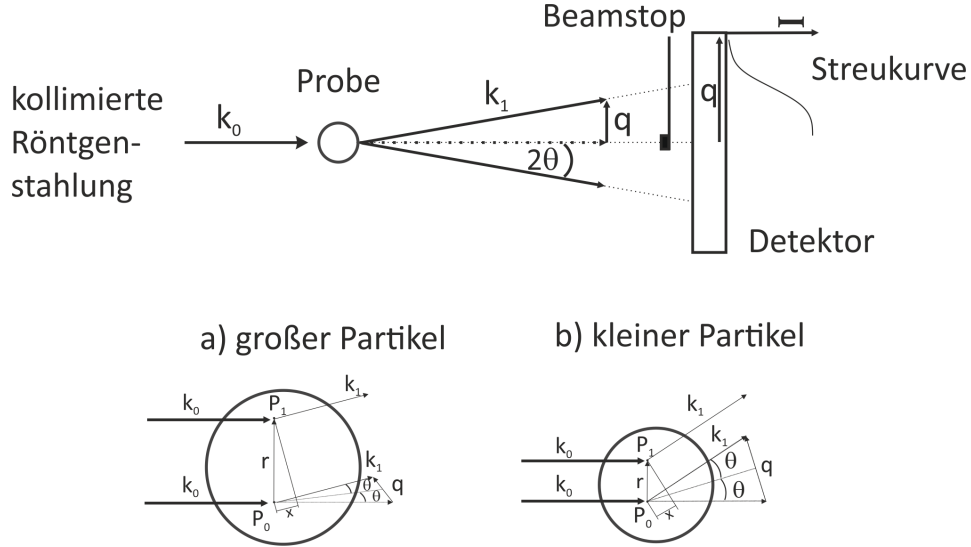
Hierbei ist K der Scherrerformfaktor,  $\lambda$  die Wellenlänge, B die Halbwertsbreite des Reflexes und  $\theta_{hkl}$  der Beugungswinkel.

### 3.5.2 Röntgen-Kleinwinkelstreuung

Im Vergleich zum Diffraktionsexperiment beschreibt die Röntgenkleinwinkelstreuung (small-angle X-ray scattering, SAXS) die Größe und Form von nanopartikulären Strukturen in einem System. Im SAXS-Experiment werden im Vergleich zu bildgebenden Methoden, die auf der Elektronenmikroskopie beruhen, alle Partikel in dem System detektiert.

Der SAXS-Aufbau besteht aus einem monochromatischen Röntgenstrahl, der durch einen Kollimator auf die Probe trifft. Die unter kleinen Winkeln gestreuten Photonen werden detektiert, wobei der Primärstrahl von einem Primärstrahlfänger abgefangen wird (siehe Abbildung 3.3 oben). Die erhaltene Intensität auf dem Detektor ist die Wechselwirkung der kohärenten Streuung der Elektronen der Partikel. Die inkohärente Streuung kann unter kleinen Winkeln vernachlässigt werden.<sup>[244]</sup> Es wird eine Streukurve in Abhängigkeit vom dem Streuvektor  $q$  erhalten.





**Abbildung 3.3:** Oben: Darstellung eines SAXS-Aufbaus, bestehend aus dem monochromatisierten, kollimierten Röntgenstrahl, der Probe und dem Detektor. Hinter dem Detektor ist eine Streukurve in Abhängigkeit von dem Streuvektor  $q$  gezeigt. Unten: Darstellung des Streuprozesses an zwei Streuzentren  $P_1$  und  $P_0$  in einem a) großen und einem b) kleinen Partikel. Es wird deutlich, dass bei gleicher eingestrahelter Wellenlänge und gleichem Gangunterschied  $x$  (Phasenunterschied) der Streuwinkel  $2\theta$  und der Streuvektor  $q$  für kleinere Partikel größer ist als für große Partikel.<sup>[244]</sup> Somit zeigt die erhaltene Streukurve auf dem Detektor für kleinere Partikel einen Intensitätsabfall bei größeren  $q$ .

Die Streuung der Wellen ist elastisch, wobei die Frequenz der gestreuten Welle gleich der Frequenz der einfallenden Welle ist. Die gestreuten Wellen mit gleicher Amplitude können interferieren, indem sie sich auslöschen oder verstärken. Die Interferenz ist durch den Phasenwinkel  $\varphi$  der Wellen bedingt, die abhängig von der Position des Elektrons innerhalb des Partikels ist.<sup>[244]</sup> Mathematisch wird der Streuprozess der elektromagnetischen Welle an den Elektronen mit Hilfe der Wellenfunktion beschrieben:

$$A(r, t) = A_0 \cdot e^{i(kr - \omega t)} = A_0 \cdot e^{i(\varphi)} \quad (3.3)$$

Hierbei ist  $A_0$  die maximale Amplitude,  $k$  der Wellenvektor,  $\omega$  die Kreisfrequenz und  $\varphi$  der Phasenwinkel. Aufgrund der elastischen Streuung ist der Wellenvektor  $k_0$  der einfallenden Welle gleich dem Wellenvektor  $k_1$  der gestreuten Welle:

$$|k_0| = |k_1| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (3.4)$$

$\theta$  ist der halbe Streuwinkel  $2\theta$  und steht mit dem Streuvektor  $q$  wie folgt in Beziehung, wie aus Abbildung 3.3 unten b) zu sehen ist:

$$\sin \theta = \frac{q}{2 \cdot k_0} \quad (3.5)$$

Mit der Formel 3.4 ergibt sich für  $q$ :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (3.6)$$

Der Phasenwinkel ist für die Art der Interferenz (Auslöschung oder Verstärkung) entscheidend. Für die Bestimmung des Phasenwinkels  $\varphi$  muss der Gangunterschied  $x$  mit in Betracht gezogen werden. Aus Abbildung 3.3 unten ergibt sich für  $x$ :

$$x = -r(k_1 - k_0) = -qr \quad (3.7)$$

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} x \quad (3.8)$$

Somit kann die Wellenfunktion als Funktion des Streuvektor  $q$  geschrieben werden:

$$A(q) = A_0 \cdot e^{-i(qr)} \quad (3.9)$$

Werden nicht nur die Streuwellen zu einem Streuvektor  $q$  für einen Partikel betrachtet, sondern eine Summe von Streuwellen mit variierenden Streuvektoren  $q_j$ , ergibt sich:

$$A(q) = A_0 \sum_{j=1}^N b_j e^{-i(qr_j)} \quad (3.10)$$

Hierbei entspricht  $b_j$  dem Wirkungsquerschnitt aller Elektronen des Atoms  $j$ . Aufgrund der hohen Anzahl an Elektronen und der schwierigen Lokalisierung eines einzelnen Elektrons, wird die Elektronendichteverteilung  $\rho(r)$  eingeführt. Die Summe wird durch das Integral über das Volumen  $V$  ersetzt, welches dem gesamten Volumen entspricht, das bestrahlt wird:

$$A(q) = A_0 \int_V \rho(r) \cdot e^{-iqr} dV \quad (3.11)$$

Die experimentell gemessene Intensität  $I(q)$  einer kolloidalen Lösung kann berechnet werden, indem das Produkt der Amplitude  $A(q)$  mit seinem komplex-konjugiertem  $A(q)^*$  gebildet wird.  $A_0$  wird 1 gesetzt.

$$I(q) = A(q) \cdot A(q)^* = \int_V \int_V \rho(r_1) \rho(r_2) \cdot e^{-iq(r_1-r_2)} dV_1 dV_2 \quad (3.12)$$

Der Term  $(r_1-r_2)$  entspricht dem relativen Abstand zweier Streuzentren. Durch das Ein-

führen von  $r_1 - r_2 = r = \text{konstant}$  und der Integration von Gleichung 3.12 über alle Paare von Streuzentren mit gleichem Abstand, kann eine Autokorrelationsfunktion  $\gamma(r)$  (Faltungsquadrat, Patterson-Funktion) erhalten werden:

$$\gamma(r) = \int_V \rho(r_1) \rho(r_2) dV \quad (3.13)$$

Anschließend erfolgt eine Integration über alle relativen Abstände der Streuzentren und man erhält vereinfacht für die Intensität  $I(q)$ :

$$I(q) = \int_V \gamma(r) \rho(r) \cdot e^{-iqr} dV \quad (3.14)$$

Somit ist die Intensität  $I(q)$  die Fouriertransformation der Autokorrelationsfunktion  $\gamma(r)$ . Aufgrund der Isotropie des Systems, kann der Phasenfaktor  $e^{-iqr}$  durch den Mittelwert über alle Richtungen von  $r$  (Debye-Faktor) ersetzt werden.<sup>[245]</sup> Somit ergibt sich für die Gleichung 3.14 mit  $\langle e^{-iqr} \rangle = \frac{\sin(qr)}{qr}$ :

$$\langle I(q) \rangle = 4\pi \int_0^\infty \gamma(r) r^2 \cdot \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (3.15)$$

Wird die Abstandsverteilungsfunktion (Paarabstandsverteilungsfunktion, pair distance distribution function, PDDF) mit  $p(r) = \gamma(r) r^2$  definiert, ergibt sich aus der Gleichung 3.15:

$$\langle I(q) \rangle = 4\pi \int_0^\infty p(r) \cdot \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (3.16)$$

Die Streuintensität  $I_{\text{total}}$  einer kolloidalen Lösung ist die Summe aller Partikel, die sich im System befinden. Die gestreute Intensität eines Partikels, kann als eine Interferenz aller Elektronen in diesem Partikel beschrieben werden. Der Formfaktor  $P(q)$  ist definiert als  $P(q) \xrightarrow{q \rightarrow 0} 1$ . Für die Intensität eines Partikels mit einem Volumen  $V_1$  ergibt sich:

$$I_1(q) = V_1^2 \cdot P(q) \quad (3.17)$$

Aus Gleichung 3.15 ergibt sich für den Formfaktor  $P(q)$  eines Partikels:

$$P(q) = \frac{4\pi}{V_1} \int_0^\infty p(r) \cdot \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (3.18)$$

Um den Formfaktor zu bestimmen, wird eine konstante Elektronendichte angenommen. Für einen sphärischen Partikel mit einer homogenen Elektronendichte und einem Radius  $R_1$  ist die Streuintensität des Partikels  $I_1(q)$ :

$$I_1(q) = 4\pi V_1^2 \left[ \Delta\rho \frac{3 \cdot (\sin(qR_1) - qR_1 \cos(qR_1))}{qR_1} \right]^2 \quad (3.19)$$

Die gesamte Streuungsintensität einer kolloidalen Lösung kann vereinfacht wie folgt beschrieben werden mit  $N$  als Anzahl der Partikel:

$$I_{(\text{total})} = NV_1^2 P(q) \quad (3.20)$$

Die Gleichung 3.20 gilt nur für verdünnte kolloidale Lösungen mit monodispersen Partikeln. Verdünnt ist in diesem Zusammenhang definiert, wenn der Abstand zwischen den Partikeln groß ist im Vergleich zur Wellenlänge. Für Systeme mit einer polydispersen Verteilung von Partikeln mit  $f(R)$  für die Größenverteilung der Partikel (Schultz-Zimm-Verteilung) gilt:

$$I_{(\text{total})} = N\rho^2 \int_0^\infty f(R) V^2 P(q, R) dR \quad (3.21)$$

Für die Bestimmung der Streuintensität  $I_{\text{total}}$  der Partikel einer Lösung müssen von der experimentell erhaltenen Streuintensität  $I_{\text{Kolloid}}$ , die Streuung des Lösungsmittels  $I_{\text{Lösung}}$ , des Dunkelstroms des Detektors  $I_{\text{Dunkelstrom}}$  und gegebenenfalls der Kapillare  $I_{\text{Kapillare}}$  abgezogen werden.

$$I_{\text{total}} = I_{\text{Kolloid}} - I_{\text{Lösung}} - I_{\text{Dunkelstrom}} - I_{\text{Kapillare}} \quad (3.22)$$

## SAXS-Auswertung für Abschnitt 3.2

Die Streukurven für die Experimente mit TREA als Stabilisator wurden an einem Labor-SAXS-Gerät (SAXSess, Anton Paar, Graz, Österreich) sowie an der  $\mu$ Spot-Beamline am Synchrotron Bessy II (Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie) aufgenommen. Der Aufbau am Synchrotron in Kombination mit einem akustischen Levitator ist in Abschnitt 3.6.3 gezeigt. Die Streukurven, gemessen an der SAXSess, wurden in einer Quarz-Kapillare mit einer Dicke von 1 mm aufgenommen. Für die Streukurven, erhalten an der SAXSess, wurde gemäß der Gleichung 3.22 die Streukurven des Lösungsmittels in der Kapillare sowie des Dunkelstroms des Detektors mit Hilfe des Softwarepaketes SAXSquant3.5 (Anton Paar) und einem Längsprofils des Röntgenstrahls substrahiert und entschmiert. Die erhaltenen Daten wurden mit Hilfe von IRENA,<sup>[246]</sup> implementiert in das Softwarepaket IGOR PRO 6.31, approximiert. Die Auswertung der Streukurven wurden mit dem von Beaucage *et al.* beschriebenen „unified fit“-Modell ausgewertet.<sup>[247]</sup> In dieser Funktion wird der Gyrationradius  $R_G$  aus dem Guinier-Gesetz

und die Partikeloberfläche aus dem Porodbereich kombiniert. Für ein einzelnes polydisperses Level wird die Unified Fit-Funktion wie folgt geschrieben:

$$I(q) = G \cdot e^{\left(\frac{-q^2 R_g^2}{3}\right)} + B(q[\operatorname{erf}(qR_g/\sqrt{6})]^3)^{-4} \quad (3.23)$$

wobei  $\operatorname{erf}()$  die Fehlerfunktion ist.  $G$  wird durch  $G = N r_e^2 \rho_r^2 V^2$  gegeben, wobei  $N$  die Anzahl der Partikel darstellt,  $r_e$  der klassische Elektronenradius,  $\rho_e$  die Elektronendichte der Partikel und  $V$  das durchschnittliche Partikelvolumen ist.  $B$  kann beschrieben werden mit  $B = 2 \pi N r_e^2 \rho_r^2 S$ , wobei  $S$  die durchschnittliche Oberfläche der Partikel ist.

Der Partikeldurchmesser ( $D_P$ ) kann über folgende Formel bestimmt werden.

$$D_P = 2\sqrt{5/3} R_G \quad (3.24)$$

### SAXS-Auswertung für Abschnitt 3.3

Die Streukurven der hydrolysierten Eisenlösungen mit  $0.05 \leq l \leq 1$  wurden mit einem Labor-SAXS-Gerät aufgenommen wie bereits schon in Abschnitt 3.5.2 beschrieben. Die Streukurve der reinen  $\text{FeCl}_3$ -Lösung ( $l = 0$ ) diente als Untergrund für die SAXS-Daten der hydrolysierten Lösungen mit  $0.05 \leq l \leq 1$ . Nach dem Abzug wurde mit Hilfe des Softwarepaketes SAXSquant3.5 (Anton Paar) und eines Längsprofils des Röntgenstrahls die Streukurven entschmiert. Die substrahierten und entschmierten Daten wurden mit Hilfe von SANS Analysis3 v3.00 im Softwarepaket IGOR Pro 6.31 approximiert. Die gemessenen Streukurven wurden mit einer Modellfunktion eines Zylinders gefittet, der über eine Schulz-Zimm-Verteilung des Radius gemittelt wird.<sup>[248,249]</sup> Die Polydispersität wurde für den Radius und nicht für die Länge gewählt, da der Einfluss auf die Streuintensität durch Änderung der Zylinderlänge gering ist. Die Modellfunktion für den Zylinder ist:

$$I(q) = \frac{k}{V_{poly}} \int_0^x f(r) dr \int_0^{\pi/2} F^2(q, \alpha) \sin(\alpha) d\alpha \quad (3.25)$$

wobei  $k$  der Skalierungsfaktor ist, der mit dem Volumenanteil der Partikel korreliert ist.  $f(r)$  ist die Schulz-Verteilung des Radius mit:

$$f(r) = (z + 1)^{z+1} \cdot x^z \frac{e^{-(z+1)x}}{r_{avg} \Gamma(z + 1)} \quad (3.26)$$

wobei  $r_{avg}$  der mittlere Radius und  $x = r/r_{avg}$  ist;  $z$  ist bezogen auf die Polydispersität  $p$  mit  $z = 1/p^2 - 1$  ( $p = \sigma/r_{avg}$ ) und  $\sigma$  ist die Standardabweichung.  $\Gamma$  ist die Gamma-

Funktion.

Die Funktion  $I(q)$  wird durch das polydisperse Volumen  $V_{\text{poly}}$  mit dem 2<sup>th</sup> Moment der Größenverteilung normiert:

$$V_{\text{poly}} = \pi r_{\text{avg}}^2 L \quad (3.27)$$

$$r^N = \frac{r_{\text{avg}}^N}{(z+1)^N} \frac{(z+N)!}{z!} \quad (3.28)$$

$$V_{\text{poly}} = \pi r_{\text{avg}}^2 L \frac{z+2}{z+1} \quad (3.29)$$

wobei  $L$  die Länge des Zylinders ist.  $F$  ist die Streuamplitude für einen monodispersen Zylinder mit einer gleichmäßigen Streulängendichte:

$$F(q, \alpha) = 2V_{\text{cyl}}(\rho_{\text{cyl}} - \rho_{\text{Lös}}) \frac{\sin\left(q \frac{L}{2} \cos \alpha\right)}{q \frac{L}{2} \cos \alpha} \frac{J_1(qr \sin \alpha)}{(qr \sin \alpha)} \quad (3.30)$$

wobei  $V_{\text{cyl}} = \pi r^2 L$  das Volumen des Zylinders ist,  $\rho_{\text{cyl}}$  und  $\rho_{\text{Lös}}$  die Elektronendichten des Zylinders und des Lösungsmittels sind und  $J_1(x)$  die Bessel-Funktion der ersten Art ist.  $\alpha$  ist der Winkel zwischen dem Streuvektor  $q$  und der Zylinderachse. Das Integral über  $\alpha$  berechnet den Formfaktor über alle möglichen Ausrichtungen des Zylinders in Bezug auf  $q$ .

## SAXS-Auswertung für Abschnitt 3.4

Die Streukurven der  $\text{Al}_{13}$ -Komplexe wurden an einem Labor-SAXS-Gerät aufgenommen wie bereits schon in Abschnitt 3.5.2 erläutert. Als Untergrund diente eine Streukurve einer Kapillare, die mit Wasser und NaOH gefüllt war. Nach der Subtraktion des Dunkelstroms des Detektors wurde die Streukurve mit Hilfe des Softwarepaketes SAXSquant3.5 (Anton Paar) und einem Längsprofil des Röntgenstrahls entschmiert. Die erhaltenen Daten wurden mit Hilfe des Softwarepakets SASfit 0.93.4 approximiert.<sup>[250]</sup> Die Auswertung der Streukurven wurde mit einer Modellfunktion einer monodispersen Kugel gefittet, die über eine Schulz-Zimm-Verteilung des Radius gemittelt wird.

$$I(q) = f(r)P(q, r)S(q, r, f_q) \quad (3.31)$$

Die Streuintensität  $I(q)$  ergibt sich aus dem Formfaktor für eine monodisperse Kugel

$P(q, r)$  und der Schulz-Zimm-Verteilung  $f(r)$  des Radius.  $S(Q)$  ist der Strukturfaktor für eine harte Kugel.

$$P(q, r) = \left( \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta \rho \left( \frac{3 \cdot (\sin(qr) - qr \cos(qr))}{(qr)^3} \right) \right)^2 \quad (3.32)$$

$$S(q, r, f_q) = \frac{1}{1 + 24 f_q \frac{G(f_q, r)}{r}} \quad (3.33)$$

$$f(r) = \frac{N}{r} \left( \frac{R}{r} \right)^{k-1} \frac{k^k e^{-kR/r}}{\Gamma(k)} \quad (3.34)$$

wobei  $r$  der mittlere Radius und  $k$  ist, bezogen auf die Polydispersität mit  $k = 1/\sigma^2$  und  $\sigma$  ist die Standardabweichung.  $f_q$  ist die Volumenfraktion.  $\Gamma$  ist die Gamma-Funktion.  $N$  ist die Anzahl der Partikel.

Der Durchmesser  $D$  der Partikel kann über folgende Formel bestimmt werden:

$$D = 2r \quad (3.35)$$

### 3.5.3 Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Struktur-Spektroskopie

Die Spektroskopie der Röntgen-Nahkanten-Absorptionsstruktur (X-ray absorption near edge structure, XANES) gehört zur Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS). Trifft Röntgenstrahlung auf ein Material, wird ein Teil der Strahlung absorbiert. Die absorbierte Strahlung wird dabei auf ein kernnahes Elektron übertragen, wenn die Photonenenergie hoch genug ist, und das Elektron wird aus dessen Schale in das Kontinuum herausgeschlagen (Photoelektrischer Effekt). Die Auffüllung des entstandenen Lochs erfolgt durch ein Elektron aus einer höheren Schale und die emittierte Strahlung kann als (i) K-Strahlung abgegeben (Fluoreszenz) werden oder (ii) ein weiteres Elektron aus einer höheren Schale ins Kontinuum herausgeschlagen werden (Auger-Effekt). Die Absorption einer Probe kann verfolgt werden, indem: (i) die absorbierten Photonen vor und nach der Probe (Transmissionsmessung), (ii) die Fluoreszenz oder (iii) die generierten Elektronen detektiert werden.

Ein Röntgenabsorptionsspektrum entsteht, indem mit monochromatischer Strahlung die Bindungsenergie eines kernnahen Elektrons abgerastert wird. Das erhaltene Spektrum zeigt den Absorptionskoeffizienten  $\mu(E)$  als Funktion der eingestrahlten Energie und kann in den Vorkanten-, Nahkanten(XANES)- und EXAFS-Bereich eingeteilt werden. Im Vorkantenbereich kann ein Vorkantenpeak vorhanden sein. Dieser wird mit einem

elektrischen-dipolaren Übergang des Elektrons aus dem 1s-Orbital in das 4p-Orbital oder das hybridisierte 3d4p-Orbital beschrieben.<sup>[251,252]</sup> Der Vorpeak kann auch mit dem Quadrupol-Übergang des 1s-Elektrons in das 3d-Orbital beschrieben werden, jedoch ist dieser Übergang sehr viel unwahrscheinlicher als der dipolare Übergang.<sup>[252]</sup> Die Höhe des Vorkantenpeaks ist abhängig von der Koordinationszahl, der Oxidationsstufe sowie der Symmetrie des Moleküls. Ein Vorkantenpeak ist höher, je größer die Koordinationszahl, je höher die Oxidationsstufe sowie je unsymmetrischer das Molekül ist.

Der Nahkanten-Bereich beinhaltet die Absorptionskante, welche die höchste Wahrscheinlichkeit angibt, dass ein Photoelektron in einen unbesetzten Zustand (gebundener Zustand) oder energetisch niedrig liegende leere Zustände nahe dem Kontinuum angeregt wird.<sup>[4,253]</sup> Die Absorptionskante ist elementspezifisch. Zu diesem Zeitpunkt reicht die Energie noch nicht aus, um das Elektron in das Kontinuum zu befördern.<sup>[4]</sup> In diesem Bereich tritt eine Mehrfachstreuung des Elektrons an den Nachbaratomen auf. Die Absorptionskante eines Elements ist charakteristisch wie ein Fingerabdruck. Die Absorptionskante ist abhängig von der Oxidationsstufe eines Materials. Das Atom mit der höheren Oxidationsstufe hat weniger Elektronen und die Schale ist energetisch etwas abgesenkt. Aus diesem Grund wird mehr Energie benötigt, um ein Elektron herauszuschlagen und die Absorptionskante ist zu höheren Energien verschoben.<sup>[253]</sup> Der EXAFS-Bereich liegt ca. 50 - 1000 eV oberhalb der Absorptionskante und ist dominiert durch Einzelstreuungsvorgänge, welche für die Analyse der Feinstruktur herangezogen werden. Somit kann auf die Art der direkten Nachbarn sowie deren Abstände geschlossen werden.<sup>[251]</sup> Der in dieser Arbeit genutzte experimentelle Aufbau ist in Abschnitt 3.6.3 beschrieben.

#### 3.5.4 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

In der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) beschreibt die Detektion kinetischer Energie von ausgestrahlten Elektronen unter Vakuum. Die weiche Röntgenstrahlung trifft auf die Oberfläche der Probe und die ausgesendeten Elektronen werden in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  und ihres Impulses  $p$  mit einem Elektronenanalysator detektiert. Die gemessenen Parameter sind die kinetische Energie  $E_{\text{kin}}$  der photoemitierten Elektronen und der Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und der Oberfläche. Wenn die Energie  $\hbar\omega$  des einfallenden Strahls sowie die Austrittsarbeit  $\phi$  bekannt ist, kann die Bindungsenergie  $E_B$  eines Elektrons für einen Festkörper über folgende Formel bestimmt werden:<sup>[254]</sup>

$$E_{\text{kin}} = \hbar\omega - \phi - |E_B| \quad (3.36)$$



Der Impuls eines herausgeschlagenen Elektrons kann über seine kinetische Energie bestimmt werden:

$$E_{kin} = \frac{p^2}{2m} \quad (3.37)$$

Werden Photoelektronenspektren (PE) nahe der Absorptionskante der Elemente aufgenommen, werden diese resonante Photoelektronenspektren (RPE) genannt.<sup>[254]</sup> Die RPEs können zusätzliche Informationen über die elektronisch angeregten Ionen geben im Vergleich zu den nicht-resonanten PEs. Das kommt durch das Überlappen der Emission der Augerelektronen mit dem Valenz-Photoelektronenspektrum zustande.<sup>[255,256]</sup> Das Signal, welches beim Überlappen entsteht, ist annähernd proportional zur Röntgenabsorption.<sup>[257]</sup> Durch das Abrastern der Absorptionskante eines Elements, wird für jede Anregungsenergie ein RPE erhalten. Indem die zugehörigen Intensitäten der resonanten Photoemissionsspektren für einen kinetischen Energiebereich integriert werden, kann ein Partial-Elektronenausbeute-Röntgen-Absorptionsspektrum (PEY-XA-Spektrum) erhalten werden.<sup>[255]</sup> Das erhaltene PEY-XA-Spektrum entspricht einem Röntgenabsorptionsspektrum.<sup>[255]</sup>

Die Messungen der Photoelektronenspektroskopie wurden an der U49/2-PGM-1-Beamline (weiche Röntgenstrahlung) am Synchrotron BESSY II (Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie) durchgeführt. Der Flüssigkeit-Mikrostrahl (liquid microjet) mit einem Durchmesser von  $24\text{ }\mu\text{m}$  wurde über eine Quarzglasdüse in die Vakuumkammer eingespritzt. Die Strahlgeschwindigkeit betrug ca.  $40\text{ ms}^{-1}$  und die Strahltemperatur wurde auf  $8\text{ }^{\circ}\text{C}$  gehalten. Weitere Details der liquid microjet-Technik und des Versuchaufbaus sind in der Literatur beschrieben.<sup>[258–260]</sup> Die Energieauflösung war besser als  $250\text{ meV}$  bei einer Photonenenergie von  $530\text{ eV}$  für die Sauerstoff O 1s resonante Valenz-PE-Messungen und  $\approx 380\text{ meV}$  bei einer Photonenenergie von  $710\text{ eV}$  für die Fe  $2p_{3/2}$ -Absorptionskante. Die Strahlgröße betrug  $20 \times 80\text{ }\mu\text{m}^2$  bei hohem Photonenfluss. Somit wurde sichergestellt, dass das Signal der Gasphase des Wassers einen kleineren Beitrag zum Gesamtelektronensignal liefert als das Signal der wässrigen Phase. Die Energieauflösung des halbkugelförmigen Elektronenanalysators ( $\approx 250\text{ meV}$  bei einer Passenergie von  $30\text{ eV}$ ) war konstant mit der kinetischen Energie (KE). Die Sauerstoff O 1s Resonanzspektren wurden auf den Valenz  $1b_1$ -Peak des Wasser ( $11.31\text{ eV}$  Bindungsenergie) kalibriert und die Fe  $2p_{3/2}$  Resonanzspektren wurden auf die O 1s Bindungsenergie des Wassers kalibriert.<sup>[261,262]</sup>

#### 3.5.5 Mößbauer-Spektroskopie

Die Mößbauerspektren wurden an einem MS6 Spektrometer der Firma See Co. in Kombination mit einem Kryostaten (Janis, CCS-850) und einem Heliumkompressor (CTI-Cryogenics 8200) erhalten. Als Quelle (Ritverc) diente  $^{57}\text{Co}$ , welches in einer Rh-Matrix eingebettet ist und die Temperatur wurde mit einem Temperaturregler der Firma LakeShore Cryotronics (Model 335) überwacht. Die Eisenoxidpartikel wurden direkt in der Reaktionslösung (TREA/Wasser-Gemisch) untersucht. Für die Mößbauermessungen wurde die 10-fache Konzentration (1.55 M) verwendet, um ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu bekommen. Hierzu wurden die Proben sofort nach der Synthese mit Hilfe einer Pipette in einen Probehälter mit einer Kaptonfolie überführt und in flüssigem Stickstoff eingefroren. Die Spektren wurden bei einer Temperatur von 13 K aufgenommen. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm WMOSS4, indem die Spektren mit einer einfachen Lorentzlinienform simuliert wurden. Die Isomerenverschiebungen sind in Relation zu  $\alpha\text{-Fe}$  bei Raumtemperatur angegeben.

#### 3.5.6 Transmissionselektronenmikroskopie

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Aufnahmen sowie hochauflösende TEM-Aufnahmen (HR-TEM) wurden mit einem FEI Tecnai G<sup>2</sup> 20 S-TWIN (FEI, USA) mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV aufgenommen, das mit einer LaB<sub>6</sub>-Elektronenquelle ausgestattet ist. Die verschiedenen TREA-Proben wurden einmal mit Aceton gewaschen und der Rückstand, welcher nach dem Zentrifugieren bei 2500 rpm für 4 min erhalten wurde, wurde in Ethanol dispergiert. 15  $\mu\text{L}$  der Lösung wurden auf ein mit Kohlenstoff beschichtetes 200er mesh Kupfergitter (EMS) getropft und bei Raumtemperatur getrocknet. Der Partikeldurchmesser wurde mit Hilfe des Programms ImageJ bestimmt, indem mehr als 100 Partikel von repräsentativen TEM-Aufnahmen ausgezählt wurden.

#### 3.5.7 Environmental-Rasterelektronenmikroskopie

Die Environmental-Rasterelektronenmikroskopie (ESEM)-Aufnahmen der Akaganeit-Proben wurden mit einem XL30 ESEM-FG Instrument (FEI, USA) im Hochvakuummodus durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung betrug 15 kV. Für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung diente ein energiedispersives Röntgenspektrometer (EDX) der Firma EDAX mit einem Si-(Li)-Detektor. Diese Methode diente vorrangig der Bestimmung des Chlorgehaltes über die standardfreie Methode mit einer ZAF-Korrektur. Vor der Messung wurde die Probe mit Gold bedampft mit einer Schichtdicke

von 15 nm.

#### 3.5.8 Raman-Spektroskopie

Die Ramanspektren wurden an einem LabRam HR800 Spektrometer (Horiba Jobin Yvon, Bensheim, Deutschland) aufgenommen, das mit einem 633 nm HeNe-Laser (Horiba Jobin Yvon, Bensheim, Deutschland) ausgestattet ist. Die zurückgestreute Ramanstreuung wurde mit einer CCD Kamera (gekühlt mit flüssigem Stickstoff, 1024 x 256 Pixel, Horiba) detektiert. Es erfolgte eine Kopplung mit einem BX41 Mikroskop (Olympus, Hamburg, Deutschland). Mit einem 60x Immersionsobjektiv wurde eine Laserleistung auf der flüssigen, unaufgearbeiteten Probe von  $5.09 \cdot 10^5 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  generiert. Für die Probenpräparation wurde ein 20  $\mu\text{L}$  Tropfen der Reaktionslösung ohne weitere Aufarbeitung auf ein  $\text{CaF}_2$ -Plättchen aufgetragen.

Die Ramanspektren der Proben mit TREA als Stabilisator wurden unter Einsatz von einem optischen Gitter mit einer Strichdichte von 300 l/mm über eine Zeit von 10 s mit einer Akkumulation von 10 Spektren aufgenommen. Die erhaltenen Ramanspektren wurden auf 1 normiert.

Die Ramanspektren für die Experimente zur Synthese der Akaganeit-Nanopartikel wurden unter Einsatz eines optischen Gitters mit einer Strichdichte von 1800 l/mm über eine Zeit von 5 s mit einer Akkumulation von 10 Spektren aufgenommen. Die Zeit zwischen der Lösungsherstellung und den Messungen betrug 1 h. Von den Ramanspektren wurde ein linearer Untergrund abgezogen, indem eine lineare Extrapolation zwischen  $1100 \text{ cm}^{-1}$  und  $1550 \text{ cm}^{-1}$  durchgeführt wurde.

#### 3.5.9 pH-Wert-Messungen

Der pH-Wert der Lösungen wurde mit einer InLab Semi-Mikro-L pH Elektrode (Mettler Toledo, Gießen, Germany) bestimmt. Die Elektrode wurde mit drei Pufferlösungen (pH 2.00, 4.01 und 7.00) kalibriert.

### 3.6 Zeitaufgelöste Messstrategie am Synchrotron

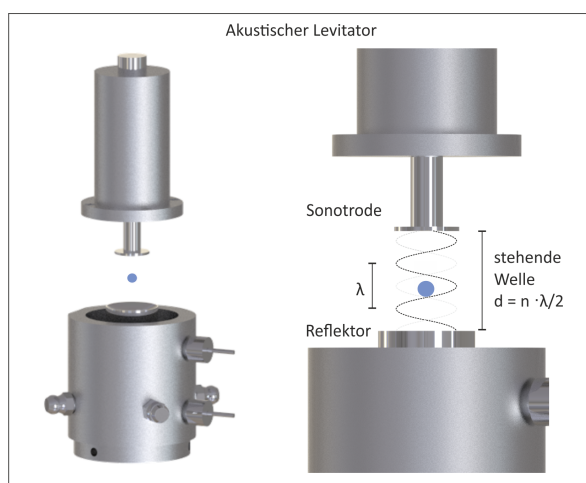
Zeitaufgelöste Untersuchungen bieten die Möglichkeit, intermediäre Spezies einer Reaktion zu detektieren. Mit dieser Information kann ein Reaktionsmechanismus aufgestellt werden. Jedoch sind nicht alle Intermediate auch stabil nach einem aufwendigen Aufarbeitungsprozess, so dass manche Intermediate in diesen Prozessen unentdeckt bleiben.

Zeitaufgelöste Untersuchungen direkt an den Reaktionslösungen helfen, dieses fehlende Verständnis zu überwinden. In den nächsten Abschnitten werden die in dieser Arbeit genutzten zeitaufgelösten Untersuchungen beschrieben. Zuerst wird der verwendete akustische Levitator beschrieben und im Anschluss auf die Aufbauten für die zeitaufgelösten Messungen eingegangen.

#### 3.6.1 Akustischer Levitator

Als Probehalter für die zeitaufgelösten WAXS-, SAXS- und XANES-Untersuchungen diente ein akustischer Levitator. Dieser ermöglicht die kontaktlose Probenhandhabung von kleinsten Probemengen in einem akustischen Feld.<sup>[263]</sup> Der akustische Levitator besteht aus einer Sonotrode, welche die von einem Piezoelement erzeugte hochfrequente Schwingung auf einen konkaven Reflektor aussendet. Diese Schwingung wird vom Reflektor reflektiert und fokussiert (siehe Abbildung 3.4). Für die Ausbildung einer stehenden Welle, muss der Abstand zwischen Reflektor und Sonotrode einem ganzzahligen Vielfachen der halben Wellenlänge entsprechen. Es kommt dabei zu einer Überlagerung der primären und reflektierten Welle und es entstehen Druckminima und Druckmaxima.<sup>[264]</sup> Der stabile Tropfen befindet sich in einem Knotenpunkt (Druckminimum).

Der in dieser Arbeit verwendete akustische Levitator hat eine Arbeitsfrequenz von 58 kHz. Für die Untersuchungen wurde ein 4  $\mu$ L-Tropfen mit einer Eppendorfpipette in den Levitator injiziert.<sup>[265]</sup>



**Abbildung 3.4:** Photorealistische Darstellung des experimentellen Aufbaus und des Prinzip des akustischen Levitators.

### 3.6.2 Röntgenweitwinkelstreuung

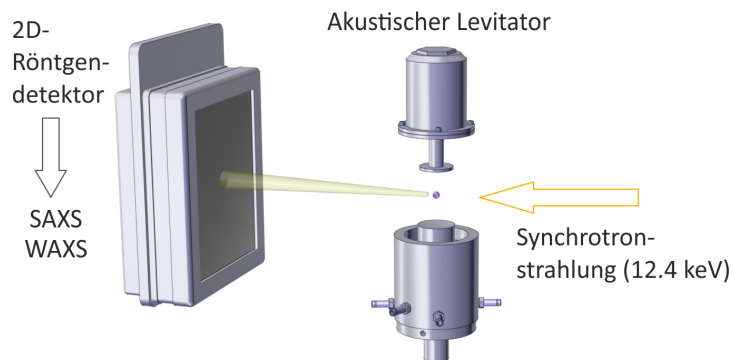
Die zeitaufgelösten WAXS-Untersuchungen wurden an der  $\mu$ Spot-Beamline am Synchrotron Bessy II (Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie) durchgeführt.<sup>[266]</sup> Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.5 illustriert. Für die zeitaufgelösten WAXS-Untersuchungen der in Abschnitt 3.2 beschriebenen Eisenoxid- und Eisenoxidhydroxid-Phasen in der Gegenwart von TREA wurde zu verschiedenen Zeitpunkten eine Probe entnommen und ein 4  $\mu$ L Tropfen in den akustischen Levitator eingesetzt. In Abbildung A.2 sind die verschiedenen Zeitintervalle dargestellt. Die Zeitintervalle wurden so gewählt, dass die erhaltenen Ergebnisse mit den zeitaufgelösten SAXS- und XANES-Messungen vergleichbar sind. Jedes Diffraktogramm wurde für 240 s aufgenommen. Im Anschluss wurde der Tropfen entfernt und ein neuer Tropfen für die neue Reaktionszeit in den akustischen Levitator gesetzt. Die Zeit der Probennahme bis zur Messung betrug 120 s. Aufgrund dieser Parameter war die kürzeste Messzeit an der  $\mu$ Spot-Beamline  $\approx$  7 min. Die Zeitintervalle wurden nach einer Reaktionszeit von 51 min auf 10 min erhöht, da zu solch einem späten Zeitpunkt nur graduelle Veränderungen der Probe zu erwarten sind.

Die aufgearbeiteten Nanopartikel wurden in einem Probekhalter aus Acryl mit einem Lochdurchmesser von 2 mm untersucht. Die Löcher wurden mit nicht-kristallinem Scotch-Tape geschlossen. Der Probekhalter wurde ebenfalls an der  $\mu$ Spot-Beamline in Transmission vermessen. Die Aufnahmezeit eines Diffraktogramms betrug üblicherweise zwischen 120 - 180 s.

Für die in situ-Untersuchungen der  $\text{Al}_{13}$ -sulfat-Phasen wurde ein 4  $\mu$ L Tropfen in den akustischen Levitator pipettiert, direkt nach der Zugabe der  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung zur  $\text{Al}_{13}$ -Lösung. Die Niederschlagsbildung hat zu diesem Zeitpunkt noch nicht begonnen. Das erste Diffraktogramm ist der Startzeitpunkt der Untersuchung. Dieser ergibt sich, indem die Zeit zwischen der Zugabe der  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung und des ersten Diffraktogramms gestoppt wurde. Diese Zeit variiert für jeden Versuch, da während dieser Zeit der Tropfen in den Levitator platziert, der Strahl freigegeben, der Tropfen mit Hilfe von Motoren gescannt und eine Messzeit von 60 s gewartet werden musste bis das erste Diffraktogramm erhalten wurde. Der Tropfen wurde bis zur vollständigen Kristallisation im Probekhalter belassen.

Für die Messung der kristallisierten  $\text{Al}_{13}$ -sulfat-Phasen aus der Reaktionslösung wurde ein 4  $\mu$ L Tropfen in den akustischen Levitator pipettiert nach einer Reaktionszeit von ca. 70 min. Die Aufnahmezeit eines Diffraktogramms betrug 60 s.

Für alle Transmissions-Experimente wurde der Röntgenstrahl mit einem Doppelkristall-



**Abbildung 3.5:** Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus für die zeitaufgelösten SAXS/WAXS-Untersuchungen an der  $\mu$ Spot-Beamline. Der akustische Levitator dient als Probehalter. Durch die Variation des Detektorabstandes zur Probe konnten SAXS- oder WAXS-2D-Aufnahmen erhalten werden (SAXS:  $\approx 700$  mm; WAXS:  $\approx 200$  mm). In Abhängigkeit vom Experiment wurde der Tropfen zeitabhängig ausgetauscht (TREA-Synthese) oder bis zur vollständigen Kristallisation im Levitator gelassen.

Monochromator (DCM) Si (111) monochromatisiert und auf eine Strahlgröße von  $100\ \mu\text{m}$  reduziert. Es wurde eine Wellenlänge von  $\lambda = 1.0000\ \text{\AA}$  eingestellt. Als Detektor diente ein MarMosaik CCD-Röntgendetektor mit  $3072 \times 3072$  Pixeln ( $1\ \text{Pixel} = 73\ \mu\text{m}$ ).<sup>[266]</sup> Die erhaltenen 2D-Beugungsbilder wurden mit der Software FIT2D in eindimensionale Diffraktogramme umgewandelt. In den Diffraktogrammen sind die Streuintensitäten gegen den Streuvektor  $q$  aufgetragen. Falls eine Untergrundkorrektur der Diffraktogramme erfolgte, wurde diese mit der Software Diffrac. EVA durchgeführt (Version 4.1.1, Bruker AXS, Deutschland). Wenn eine 2D-Darstellung der Diffraktogramme erfolgte, wie in Kapitel 4.3, wurde diese ebenfalls mit der Software Diffrac. EVA erstellt.

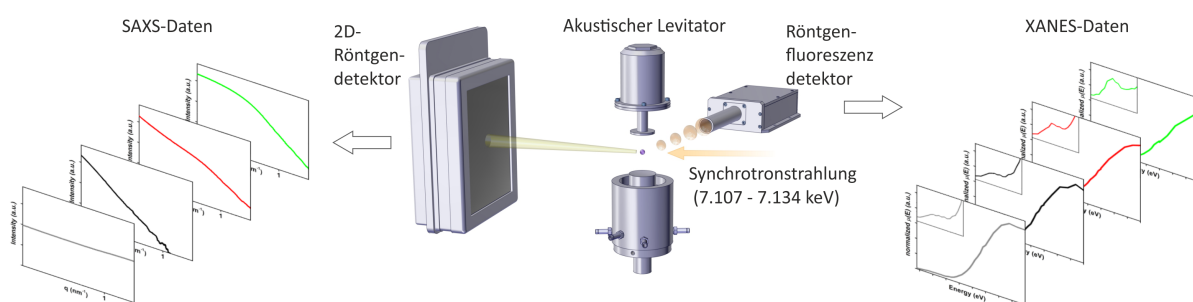
#### 3.6.3 Röntgenkleinwinkelstreuung und -absorptionsspektroskopie

Die nicht-zeitaufgelösten und zeitaufgelösten XANES-Untersuchungen wurden an der  $\mu$ Spot-Beamline (BESSY II, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Deutschland) durchgeführt, indem ein akustischer Levitator als Probehalter verwendet wurde (siehe Abbildung 3.6). Das Konzept beruht auf der zeitaufgelösten Kopplung von XANES- und SAXS-Messungen an Goldnanopartikeln und wurde für Eisensysteme optimiert.<sup>[267]</sup> Der Unterschied zu den Untersuchungen an dem Goldsystem beruht auf der niedrigeren Absorptionskante für Eisen bei  $7.112\ \text{keV}$ . Bei dieser Energie ist die Luftstreuung für die SAXS-Untersuchungen wesentlich stärker, so dass sich eine Verdoppelung der Messzeit im Vergleich zu Messungen an der Gold-Kante ergab. Weiterhin wurde durch Messungen von wässrigen Eisenlösungen mit unterschiedlichen Fe(II)/Fe(III)-

Verhältnissen überprüft, ob die Unterschiede zwischen der Fe(II)- und Fe(III)-Kante bei dieser kurzen Messzeit deutlich voneinander zu unterscheiden sind. Neben der Absorptionskante konnte in den Experimenten mit Eisen auch die Vorpeakfläche aufgenommen werden, um neben der Oxidationsstufenänderung auch strukturelle Unterschiede zu detektieren.

Für die XANES- und SAXS-Experimente wurde der Röntgenstrahl mit einem Doppelkristall-Monochromator (DCM) Si (111) monochromatisiert und eine Strahlgröße von  $100\text{ }\mu\text{m}$  verwendet. Der monochromatisierte Strahl hat eine Energieauflösung von  $E/\Delta E = 5000$ . Das entspricht einer Energieauflösung von etwa  $1.4\text{ eV}$  für die Fe-K-Kante ( $7112\text{ eV}$ ). Die Fluoreszenz der Fe-K-Linie wurde mit einem Silizium-Driftdetektor (AXA, KETEK, München, Deutschland) in einem Arbeitsabstand von  $10\text{ mm}$  detektiert. Eine  $12.5\text{ }\mu\text{m}$  dicke Fe-Folie wurde verwendet, um eine genaue interne Kalibrierung des Monochromators für alle Spektren zu ermöglichen. Die damit verbundene Unsicherheit wurde experimentell durch 10-maliges Messen der Folie ermittelt und beträgt  $\pm 0.3\text{ eV}$ . Die XANES-Analyse wurde an die Anforderungen der zeitaufgelösten Experimente angepasst. Die Anregungsenergie wurde zwischen  $7107\text{ eV}$  und  $7134\text{ eV}$  abgefahren. Die Energieschrittweite betrug  $0.5\text{ eV}$  zwischen  $7017\text{ eV}$  und  $7125\text{ eV}$  und  $1.5\text{ eV}$  zwischen  $7125\text{ eV}$  und  $7134\text{ eV}$ . Die Zeit pro Schritt betrug vier Sekunden und führte zu einer Aufnahmezeit von  $270\text{ s}$  für ein XANES-Spektrum. Die erhaltenen Spektren wurden auf 1 normiert. Die Absorptionskantenposition wurde bestimmt, indem die erste Ableitung gebildet wurde. Die Fläche unter dem Vorpeak wurde bestimmt, indem ein Untergrund abgezogen wurde und die resultierte Fläche integriert wurde.

Die zugehörigen SAXS-Daten bei  $7\text{ keV}$  wurden mit einem zweidimensionalen MarMosaic CCD-Röntgendetektor mit einer Fläche von  $3072 \times 3072$  Pixeln bei einem Probedetektorabstand von  $819.8\text{ mm}$  erfasst. In einem typischen Experiment wurden die SAXS-Daten alle sieben Minuten für  $300\text{ s}$  aufgenommen. Die erhaltenen 2D-Streubilder wurden mit der Software FIT2D verarbeitet. Die erhaltenen Diagramme enthalten die Streuintensität in Abhängigkeit von dem Streuvektor  $q$ . Die kleine Verschiebung der Wellenlänge von wenigen eV, die für die XANES-Messung erforderlich sind, kann bei der Auswertung der SAXS-Daten vernachlässigt werden. Vergleichsmessungen bei einer Wellenlänge von  $1.0000\text{ \AA}$  ( $12.398\text{ keV}$ ) alle drei Minuten für  $20\text{ s}$  zeigen dies auf (A.10). Die Evaluierung der SAXS-Daten erfolgte über ein Modell von Beaucage *et al.* und dieses Modell ist in Abschnitt 3.5.2 näher erläutert.



**Abbildung 3.6:** Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus für die kombinierten SAXS- und XANES-Untersuchungen an der  $\mu$ Spot-Beamline. Der akustische Levitator dient als Probehalter. Die SAXS-Daten wurden im Transmissionsmodus erhalten, während die XANES-Spektren im Fluoreszenzmodus detektiert wurden. Der Tropfen wurde nach jeder Messung durch einen neuen Tropfen in einem Zeitintervall von 7 - 10 min ausgetauscht. Links sind schematisch die SAXS-Daten für einen Reaktionsverlauf gezeigt, während auf der rechten Seite die zugehörigen XANES-Daten dargestellt sind.



## 4 Ergebnisse und Diskussion

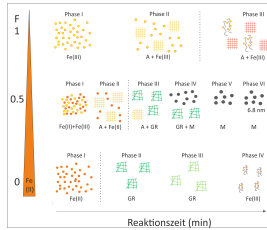
Der bisherige Kenntnisstand zeigt, dass die Reaktionsmechanismen für die Bildung von Aluminium- und Eisenoxiden sehr komplex sind. Insbesondere die intermediären Spezies, die für kurze Zeiten auftreten, sind schwer zu detektieren. Viele Arbeiten beruhen auf ex situ-Untersuchungen. Erstrebenswert ist jedoch die Detektion der Intermediate unter realistischen Bedingungen, da es während eines Zwischenschritts bei der Aufarbeitung der Proben zu Veränderungen kommen kann. Aus diesem Grund erfolgte im ersten Teil dieser Arbeit die Untersuchung der Reaktionsmechanismen mit Synchrotron-basierten Methoden (SAXS, WAXS, XANES) von Eisenoxiden und -oxidhydroxiden (kurz: Eisenoxide) direkt in der Reaktionslösung. Für das erste Eisen-System wurde eine stabilisator-unterstützte Synthese gewählt, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu verlangsamen und die unterschiedlichen, zeitaufgelösten Aufbauten zu testen und zu optimieren. Es konnte erstmals eine Kopplung von SAXS- und XANES-Untersuchungen an einem Eisenoxid-System unter dem Einsatz eines akustischen Levitators durchgeführt werden. Durch das Verändern verschiedener Parameter wie des Fe(II)/Fe(III)-Verhältnisses und die Zugabe einer HCl-Lösung zur Reaktion konnten verschiedene Reaktionsmechanismen gefunden werden. Es konnten verschiedene Intermediate identifiziert werden, welche für die Bildung der finalen Nanopartikel entscheidend sind.

Für die Detektion kleinerer Spezies, wie Dimere und Oligomere, wurde eine stabilisatorfreie Synthese gewählt. Die Herstellung des Eisenoxidhydroxids Akaganeit fand bei Raumtemperatur statt. Eine weitere Voraussetzung für die Röntgenphotoelektronenspektroskopie am Synchrotron war die Stabilität der Reaktionslösung über einen Zeitraum von wenigen Stunden. Die Verfolgung der Reaktion der frühen Stadien der Nanopartikelbildung standen dabei im Vordergrund.

Die Bildungs- und Wachstumsprozesse von Eisenoxiden verlaufen über Kondensationsreaktionen ähnlich wie die Bildungsprozesse von Aluminiumhydroxiden/ -oxiden.<sup>[152]</sup> Die intermediären Spezies im Bildungsmechanismus bei den Aluminiumoxiden sind  $\text{Al}_{13}$ -Cluster.<sup>[162,163]</sup> Bisher sind kristallographische Informationen solcher Cluster direkt in Lösung rar. Meist erfolgten Al-NMR-Untersuchungen oder massenspektrometrische Untersuchungen in Lösung und gaben Hinweise auf mögliche vorliegende Spezies.<sup>[167,170–172]</sup>

Die kristallographischen Untersuchungen an diesen Clustern erfolgten erstmals 1960, indem die  $\text{Al}_{13}$ -Cluster als Aluminiumsulfatcluster gefällt wurden.<sup>[162,163]</sup> Dieser indirekte Beweis für die vorliegenden Al-Intermediate war für die Beschreibung der Bildung von Aluminiumoxiden/-hydroxiden wichtig. Im letzten Teil dieser Arbeit werden erstmals in situ-WAXS-Untersuchungen an Aluminiumsulfaten  $\text{Al}_{13}\text{SO}_4$  direkt in Lösung vorgestellt. Für die kontaktfreie und kontrollierte Kristallisation diente der akustische Levitator. Die Untersuchungen zeigten den Einfluss der Konzentration der Edukte, der Intermediate und deren Lebensdauer auf die Bildung der unterschiedlichen Produkte. Im folgenden Abschnitt werden die stabilisator-unterstützten Synthesen vorgestellt.

## 4.1 Bildung von Eisenoxiden mit Triethanolamin



A. Kabelitz, A. Guilherme, M. Joester, U. Reinholz, M. Radtke, R. Bienert, K. Schulz, R. Schmack, R. Krähnert, F. Emmerling, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 8463-8470.

### Kurzzusammenfassung

- Erstmalige Kopplung von SAXS- und XANES-Untersuchungen an einem Eisenoxidsystem
- Komplementierung der zeitaufgelösten Daten der stabilisator-unterstützten Synthese mit WAXS, TEM, Raman- und Mößbauer-Spektroskopie
- Schnelle Detektion des Bildungsmechanismus durch den Einsatz eines akustischen Levitators als Probenhalter
- Verschiedene Fe(II)/Fe(III)-Verhältnisse mit  $F = \text{Fe(II)}/(\text{Fe(II)} + \text{Fe(III)})$  ( $F = 0, 0.5, 1$ ) führen zu verschiedenen Eisenoxidphasen
- Bildungsmechanismus von Magnetit-Nanopartikeln erfolgt über mehrere Intermediate (Akaganeit, Grüner Rost)
- Durch den Einsatz einer HCl-Lösung kann die intermediäre Bildung von Akaganeit unterdrückt und die finale Partikelgröße der Magnetit-Nanopartikel reduziert werden
- Erkenntnisse aus den Untersuchungen mit nur einer Eisenionen-Art ( $F = 0, 1$ ) helfen den komplexeren Bildungsmechanismus für  $F = 0.5$  zu verstehen

Wie in Kapitel 2.1 erwähnt, sind die Phasen der Eisenoxide und -oxidhydroxide über verschiedene Synthesen zugänglich. Durch die Auswahl der Eisen-Präkursoren für die Reaktion werden die Produkte bereits gezielt gesteuert. So entstehen beispielsweise die Eisenoxidhydroxide Schwertmannit ( $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) und Akaganeit ( $\beta\text{-FeOOH}(\text{Cl})$ ) nur in der Anwesenheit von  $\text{SO}_4^{2-}$  bzw.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ -Ionen.<sup>[10]</sup> In dieser Arbeit wurden ausschließlich Eisenchloridsalze eingesetzt, um die Diversität der entstehenden Eisenspezies gering zu halten.

Zusätzlich sind die meisten Synthesen im wässrigen Medium Präzipitationsreaktionen, die auf einer sehr kurzen Zeitskala innerhalb weniger Minuten ablaufen.<sup>[10,268]</sup> Der Er-

halt einer kolloidalen Lösung ist das Ziel beim Einsatz des Stabilisators. Meist wird die Synthese von Maghemit-Magnetit-Nanopartikeln in der Literatur als Fällung der Partikel beschrieben, welche durch die späte Zugabe eines Stabilisators als Nanopartikel eine Suspension bilden.<sup>[99,113,117]</sup> Für das Verständnis der Bildung von Nanopartikeln ist es wichtig, dass die Zugabe des Stabilisators zu Beginn der Reaktion erfolgt. Ein weiterer Vorteil von Stabilisatoren ist, dass sie die Reaktionsgeschwindigkeit verringern können und somit eine zeitaufgelöste Detektion der Reaktion in einem angepassten Zeitintervall ermöglichen.

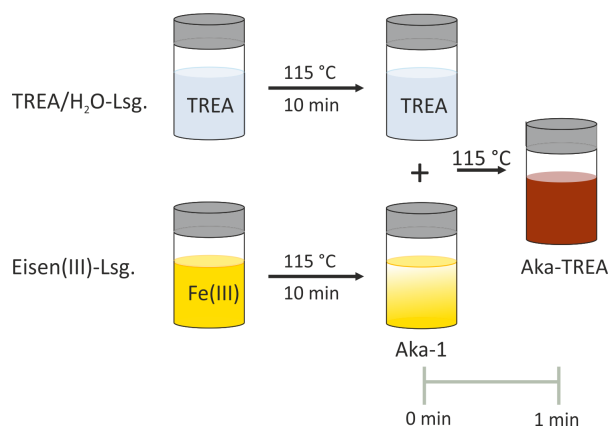
Neben den Stabilisatoren mit verschiedenen funktionellen Gruppen wie Phosphaten,<sup>[68]</sup> Carboxylaten,<sup>[116]</sup> Hydroxiden<sup>[117]</sup> oder Aminen<sup>[269,270]</sup> kann auch der Aminoalkohol Triethanolamin (TREA) genutzt werden.<sup>[120,121]</sup> Diese Substanz fungiert gleichzeitig als Base und reduziert die Anzahl der Reaktanden in der Reaktionslösung. TREA ist bei Raumtemperatur eine viskose Flüssigkeit. Um die Viskosität der Lösung herabzusetzen und eine bessere Durchmischung der Edukte in wässriger Lösung zu erreichen, wurde die Temperatur für die Synthese angepasst. TREA ermöglicht die Bildung einer kolloidalen Lösung. Bisher bekannte Synthesen von Maghemit-Magnetit-Nanopartikeln in der Gegenwart von TREA sind in Abschnitt 2.1.3 gezeigt. In diesen Arbeiten wurden die Produkte charakterisiert. Wenig ist über die Bildungsmechanismen der Magnetit-Maghemit-Nanopartikel bekannt.

In diesem Kapitel werden Synthesen vorgestellt, die mit dem Stabilisator TREA durchgeführt wurden. Neben der Charakterisierung der Produkte erfolgt auch die Diskussion der zeitaufgelösten Untersuchungen der Reaktionen über die Kombination von SAXS- und XANES-Untersuchungen.<sup>[271]</sup> Zu Beginn werden die vereinfachten Reaktionen mit  $\text{FeCl}_3$  ( $F = 1$ ) und  $\text{FeCl}_2$  ( $F = 0$ ) vorgestellt. Im Anschluss wird auf die Reaktionen mit  $F = 0.5$  ( $F = \text{Fe(III)} / (\text{Fe(II)} + \text{Fe(III)})$ ) eingegangen. Neben dem Verhältnis wurde auch der pH-Wert der Eisenlösung als Parameter variiert. Für die Kopplung der XANES und SAXS-Untersuchung für  $F = 0$  und  $F = 1$  werden nur die XANES-Daten gezeigt, da die erhaltenen SAXS-Daten nicht auswertbar sind.

### 4.1.1 Akaganeit ausgehend von Fe(III)-Ionen ( $F = 1$ )

Wird  $\text{FeCl}_3$  in Wasser gelöst, liegen verschiedene Komplexe wie  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  und andere Monomere in Lösung vor. Diese saure Lösung ( $\text{pH} \approx 1.7$ ) kann durch die Zugabe von  $\text{OH}^-$ -Ionen bzw. durch das Erhitzen der Lösung in Akaganeit  $\beta\text{-FeOOH}(\text{Cl})$  überführt werden.<sup>[28,272]</sup>

Bei der hier gewählten Synthesemethode werden zu Beginn eine 0.15 M  $\text{FeCl}_3$ -Lösung und eine 5.5 M TREA-Lösung getrennt voneinander auf 115 °C für 10 min erhitzt. Beim



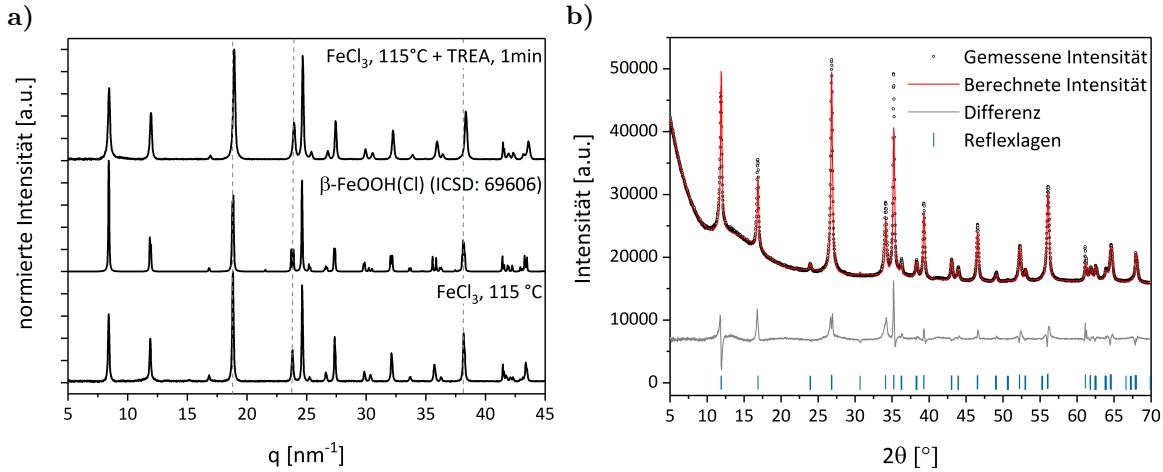
**Abbildung 4.1:** Synthese-Schema für die Akaganeit-Nanopartikel. Die beiden Vorläufer-Lösungen werden jeweils für 10 min bei 115 °C erhitzt. Das Erhitzen der Eisen(III)-Lösung führte zu einer Trübung der Lösung, welche durch den dunkelgelben Niederschlag in dem Gefäß angedeutet wird. Durch das Mischen der beiden Lösungen färbt sich die Lösung dunkelrot.

Erhitzen der  $\text{FeCl}_3$ -Lösung ist eine gelbe Trübung zu erkennen. Beide Reaktionslösungen werden anschließend gemischt und nach einer Reaktionszeit von einer Minute bei 115 °C entsteht eine rot-braune, trübe Lösung (siehe Abbildung 4.1). Es wurden zwei prinzipielle Syntheseansätze durchgeführt. Im ersten Experiment erfolgte die Aufarbeitung der trüben Reaktionslösung vor der Zugabe von TREA (Aka-1) und im zweiten Experiment nach der Zugabe von TREA (Aka-TREA). Der pH-Wert der Lösungen beträgt 1.7 und 9.3. Beide pulverförmigen Produkte wurden mit Röntgendiffraktometrie (WAXS), Environmental-Rasterelektronenmikroskopie (ESEM) mit energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) charakterisiert, um die strukturellen Eigenschaften der Produkte zu bestimmen.

## Charakterisierung der Produkte

In Abbildung 4.2a sind die Diffraktogramme der beiden erhaltenen Produkte im Vergleich zum monoklinen Akaganeit ( $\beta\text{-FeOOH}(\text{Cl})$ ) gezeigt. Die relativen Reflexintensitäten beider Produkte stimmen mit der bekannten Phase überein. Die Reflexlagen für die erhitzte  $\text{FeCl}_3$ -Lösung (Aka-1) stimmen mit den bekannten Reflexlagen überein (Abbildung 4.2a, unten). Die Reflexpositionen der mit TREA versetzten Probe (Aka-TREA) sind minimal zu größeren q-Werten verschoben (Abbildung 4.2a, oben). Die Ergebnisse früherer Neutronen- und Röntgenpulverdiffraktion mit anschließender Rietveld-Verfeinerung zeigten, dass Akaganeit eine Hollandit-ähnliche Struktur aufweist.<sup>[12,15]</sup> Es kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe  $\text{I2/m}$ , die Zellparame-

ter sind:  $a = 10.5536(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.03449(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.5740(4) \text{ \AA}$  und  $\beta = 90.086(5)^\circ$ .<sup>[12]</sup> In dieser Gerüstverbindung sind die Fe(III)-Ionen von  $O^{2-}$ -Ionen oder  $OH^-$ -Ionen verzerrt oktaedrisch koordiniert (Abbildung 2.1 in Abschnitt 2.1.1, Seite 3). Zwei kantenverknüpfte Oktaeder bilden parallel zur b-Achse eine Kette. Diese Doppelketten sind untereinander eckenverknüpft und bilden einen Hohlraum, der partiell mit Chlorid-Ionen gefüllt ist.<sup>[15]</sup>



**Tabelle 4.1:** Angabe der kristallographischen Daten für die Rietveld-Verfeinerung der Produkte Aka-TREA und Aka-1 im Vergleich zur Literatur (Stähl *et. al* - Akaganeit ( $\text{Fe}_8\text{O}_{6.664}(\text{OH})_{9.336}\text{Cl}_{1.336}$ )).<sup>[12]</sup>

Struktur	Aka-TREA	Aka-1	$\beta\text{-FeOOH}(\text{Cl})$ <sup>[12]</sup>
Wellenlänge/Å	1.54059/1.54449	1.54059/1.54449	1.54178
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	I2/m	I2/m	I2/m
a/Å	10.5119(9)	10.5564(14)	10.553(67)
b/Å	3.03063(12)	3.0303(3)	3.034(498)
c/Å	10.4873(10)	10.5524(13)	10.5740(4)
$\beta/^\circ$	90.165(10)	90.099(5)	90.086(5)
V/Å <sup>3</sup>	334.10	337.56	337.63
R <sub>wp</sub> / %	7.09	5.15	8.61
R <sub>bragg</sub> / %	3.93	3.79	2.71
Cl-Gehalt/ %	3.7 ± 1.5	9.3 ± 1.5	15.9

der Probe aufgenommen.

Der durchschnittliche Chlorgehalt für Aka-TREA beträgt 3.7% ± 1.5% und für Aka-1 9.3% ± 1.5% (siehe Abbildung A.1c im Anhang). Da die Verringerung der Elementarzelle nicht zwingend mit der Verringerung der Hohlräume in der Hollandit-Struktur einhergeht, wurden die Durchmesser der Tunnel bestimmt, indem die Abstände zwischen den gegenüberliegenden Sauerstoff-Atomen (O1-O1',..., O4-O4') gemessen wurden (Abbildung 2.1). Alle Abstände für Aka-TREA sind geringfügig kleiner als in der Literatur angegeben. Die Abstände für Aka-1 verhalten sich ähnlich wie die für die Literatur (siehe Tabelle 4.2). Somit befinden sich weniger Chlorid-Ionen ( $r_{\text{Cl}} = 1.81 \text{ Å}$ ) in den Tunneln bei Aka-TREA im Vergleich zu bekannten Akaganeit. Diese Chlorid-Ionen wurden durch die kleineren  $\text{OH}^-$ -Ionen ( $r_{\text{OH}} = 1.38 \text{ Å}$ ) ausgetauscht.<sup>[11,15,16,18,273]</sup> Das Ersetzen der Chlorid-Ionen in den Tunneln, kann als Dechlorierung des Akaganeit-Gerüsts angesehen werden. In der Literatur wurde bisher das Herausputzen der Chlorid-Ionen beschrieben, indem Akaganeit in wässrigen Laugen wie NaOH oder in  $\text{H}_2\text{O}$  für mehrere Tage eingelegt und anschließend aufgearbeitet wurde.<sup>[16,274]</sup> In dieser Arbeit konnte die Dechlorierung des Akaganeit-Hollandit-Gerüsts in der Gegenwart von TREA innerhalb

**Tabelle 4.2:** Angabe der Abstände zwischen den Sauerstoff-Atomen in den Tunneln der Hollandit-Strukturen für Aka-1 und Aka-TREA im Vergleich zur Literatur ( $\beta$ -FeOOH(Cl)).<sup>[18]</sup>

Abstände/ nm	Aka-TREA	Aka-1	$\beta$ -FeOOH(Cl) <sup>[18]</sup>
O1-O1'	0.55894	0.56151	0.56183
O2-O2'	0.72348	0.72700	0.73015
O3-O3'	0.52786	0.53076	0.53092
O4-O4'	0.70171	0.70541	0.70260

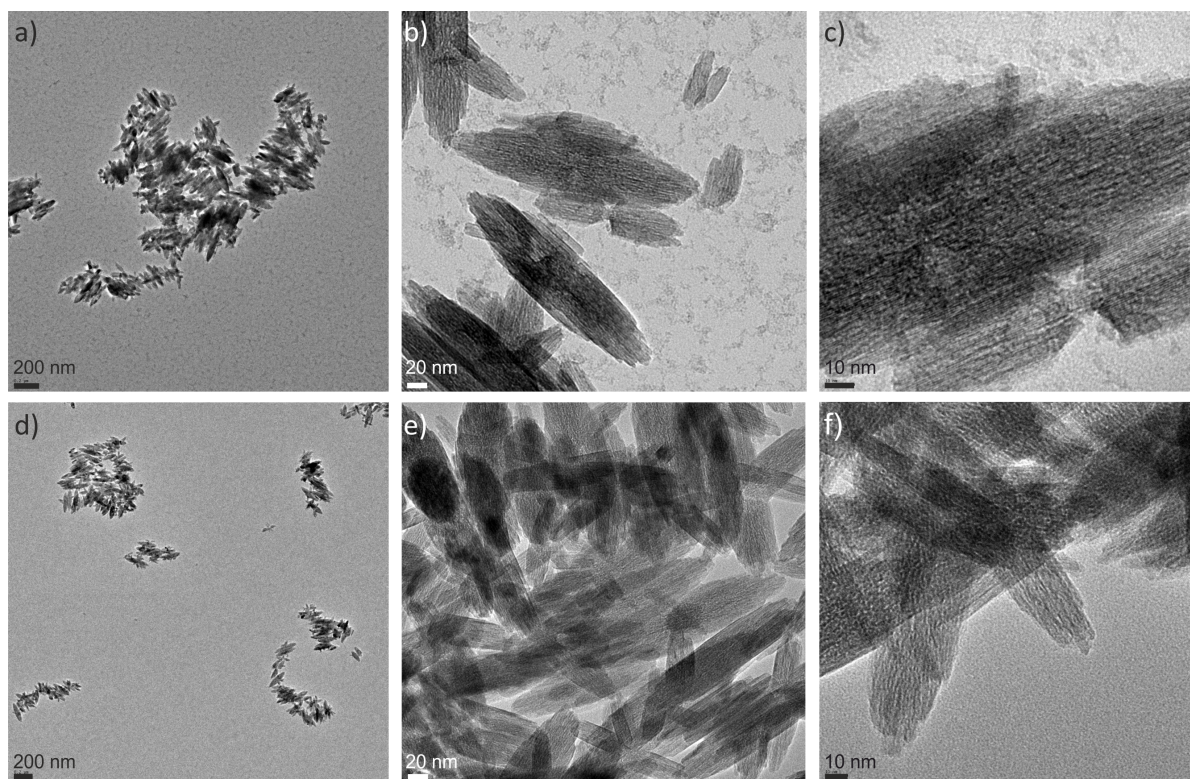
von einer Minute beobachtet werden. Weiterhin ergibt sich nach der Scherrerergleichung für die Proben Aka-TREA eine Kristallitgröße von 31 nm und für Aka-1 von 43 nm.<sup>[242]</sup> Zusätzliche TEM-Aufnahmen geben einen Überblick über die Oberflächenbeschaffenheit und die Partikelgrößen der Akaganeit-Proben (Aka-1, Aka-TREA). Die TEM-Aufnahmen zeigen, dass beide Proben aus stäbchenförmigen Partikeln bestehen, welche in ihrer Größe für Aka-1 von 60 nm - 270 nm und für Aka-TREA von 57 nm - 318 nm variieren (Abbildung 4.3a, b, d, e). Im Durchschnitt variieren die Partikelgrößen der Produkte kaum zueinander (Aka-TREA:  $153 \pm 66$  nm, Aka-1:  $161 \pm 63$  nm). Die größeren Nanopartikel setzen sich wiederum aus kleineren stäbchenförmigen Partikeln zusammen und sind durchgehend kristallin (Abbildung 4.3c). Die Länge der kleineren Partikel für Aka-TREA (Aka-1) aus den TEM-Aufnahmen sind geringfügig kleiner als die jeweiligen Kristallitgrößen von 31 nm (43 nm), die mittels WAXS bestimmt wurden.

Die Charakterisierung der Produkte vor und nach der TREA-Zugabe zeigen, dass in beiden Reaktionen Akaganeit gebildet wird. Durch die Zugabe von TREA können die Chlorid-Ionen durch Hydroxid-Ionen ausgetauscht werden. Zeitaufgelöste Untersuchungen am Synchrotron, welche im nächsten Abschnitt beschrieben werden, sollen zeigen, ob eine Umwandlung von Aka-TREA unter längerem Einfluss der Temperatur eintritt.

### Mechanistische Untersuchungen

Die mechanistischen Untersuchungen wurden direkt an der Reaktionslösung vorgenommen. Aus diesem Grund wurden die Reflexe des Feststoffs mit den erhaltenen Reflexen in der Reaktionslösung verglichen. In Abbildung 4.5a ist das Diffraktogramm der Reaktionslösung 1 min nach der TREA-Zugabe gezeigt im Vergleich zum Diffraktogramm der aufgearbeiteten Probe. Das Diffraktogramm der Reaktionslösung ist untergrundkorrigiert, da das TREA/Wasser-Gemisch einen Streubeitrag aufweist. Die stärksten Reflexe der aufgearbeiteten Probe können auch in der Reaktionslösung detektiert werden. Die



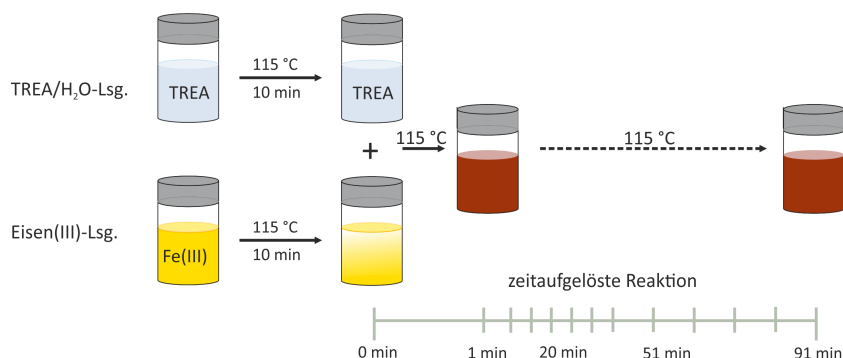


**Abbildung 4.3:** TEM-Aufnahmen der erhaltenen Produkte Aka-TREA (oben) und Aka-1 (unten) in verschiedenen Maßstäben: a), d) 200 nm b), e) 20 nm und c), f) 10 nm.

Bildung von Akaganeit kann somit auch in der Reaktionslösung bei  $q = 8.3 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 7.5 \text{ \AA}$ ),  $q = 11.7 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 5.3 \text{ \AA}$ ),  $q = 24.6 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 2.5 \text{ \AA}$ ) und  $q = 27.3 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 1.9 \text{ \AA}$ ) verfolgt werden.

Für die mechanistischen Studien mittels Synchrotron-Strahlung wurden unterschiedliche analytische Charakterisierungsmethoden gewählt. Der akustische Levitator diente jeweils als Probenhalter. WAXS-Untersuchungen erfolgten bei einer Energie von 12.4 keV, gekoppelte XANES und SAXS-Untersuchungen bei einer Energie von 7 keV. Eine Untersuchung des Reaktionsverlaufs wurde durchgeführt, indem zu verschiedenen Zeitpunkten die Reaktionslösung abgenommen und ein 4  $\mu\text{L}$ -Tropfen in den akustischen Levitator pipettiert wurde. Ein Schema ist in Abbildung 4.4 gezeigt und eine detaillierte Ausführung erfolgt in Abschnitt 3.6.2. Der Farbverlauf der Reaktionslösung ist im Anhang in Abbildung A.2a gezeigt. Zu Beginn erfolgt die Beschreibung der WAXS-Untersuchungen, gefolgt von den XANES- und Raman-Daten.

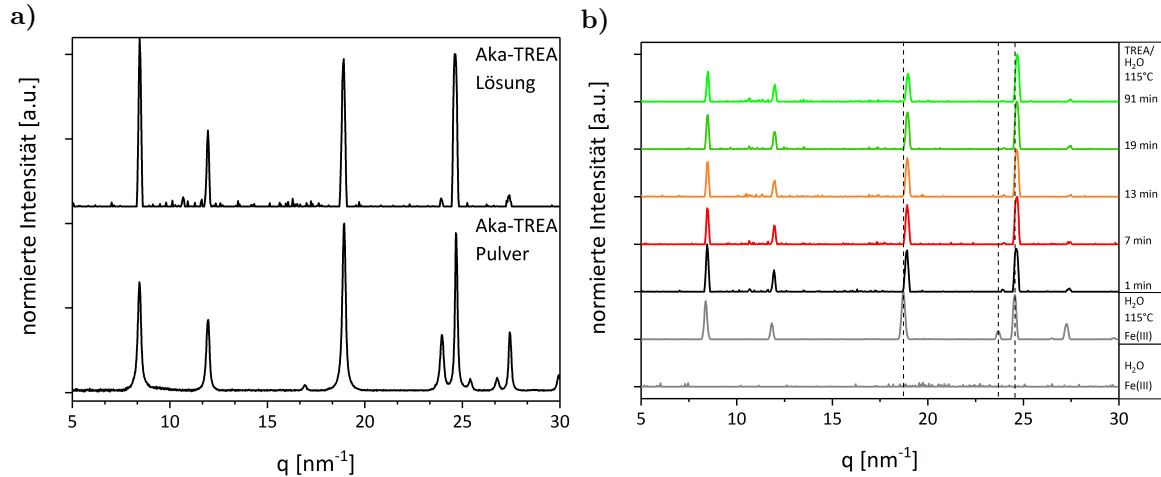
In Abbildung 4.5b ist der Verlauf der Diffraktogramme für  $F = 0$  gezeigt. Die Eisen(III)-chlorid-Lösung zeigt, wie zu erwarten, keine Reflexe. Nach dem Erhitzen für 4 min bei 115 °C wurde ein gelber Niederschlag beobachtet. Diese Beobachtung zeigt sich auch in



**Abbildung 4.4:** Schema zur zeitaufgelösten Untersuchung der Akaganeit-Nanopartikel. Die beiden Vorläufer-Lösungen werden jeweils für 10 min bei 115 °C erhitzt. Wie bereits in Abbildung 4.1 beschrieben, bildet sich ein Niederschlag, welcher sich durch die TREA-Zugabe rot färbt. Nach einer Reaktionszeit von 91 min blieb die Farbe der Reaktionslösung erhalten. Für die zeitaufgelösten Messungen wurden zu verschiedenen Zeitintervallen (in grau gekennzeichnet auf der Zeitskala) Proben aus der Reaktionslösung genommen. Es wurde nach dem Mischen der beiden Vorläufer-Lösungen, zu Beginn alle 6:30 min und nach ca. 51 min Reaktionszeit alle 10 min eine Probe genommen.

den Reflexen des Diffraktogramms. Sie können Akaganeit zugeordnet werden. Nach der Zugabe von TREA verschieben sich die Reflexe geringfügig zu größeren  $q$ -Werten und bleiben konstant bis zum Ende der Reaktion. Die Verschiebung ist auf die Verdrängung der Chlorid-Ionen aus den Tunneln entlang der  $b$ -Achse zurückzuführen. Die zeitaufgelösten WAXS-Untersuchungen zeigen, dass mit der Zugabe von TREA die Chlorid-Ionen in den Tunneln ausgetauscht werden und bei einer weiteren Temperaturbehandlung keine weiteren Veränderungen auftreten.

Die Änderung der Oxidationsstufe während der Reaktion wurden über XANES-Untersuchungen verfolgt. In Abbildung 4.6a ist der Verlauf der XANES-Daten für die Reaktion einer Eisen(III)-chlorid-Lösung mit TREA gezeigt. In Abbildung 4.6b sind die Absorptionskanten für jeden Punkt der Reaktion sowie die normierte integrierte Vorpeak-Fläche dargestellt. Die grauen Linien zeigen XANES-Spektren für die Eisenvorläuferlösung bei Raumtemperatur und bei 115 °C. Die Absorptionkante der Eisen(III)-chlorid-Lösung liegt bei 7127.7 eV. Mit der Zugabe von TREA verschiebt sich die Absorptionkante minimal sprunghaft zu kleineren Energien (7126.5 eV) und bleibt mit fortschreitender Reaktionszeit konstant. Neben der Kantenposition, welche eine Aussage über die Oxidationsstufe gibt, können auch Aussagen durch den Vorpeak getroffen werden. Mit der Zugabe von TREA nimmt auch die Fläche unter dem Vorpeak zu. Der Vorpeak entsteht aufgrund der Kombination des dipolaren Übergangs eines Elektrons des 1s-Orbitals in das 4p-Orbital des hybridisierten 3d-4p-Orbitals und des Quadrupol-Übergangs eines



**Abbildung 4.5:** a) Vergleich der Diffraktogramme für die Reaktionslösung  $F = 1$  eine Minute nach der Zugabe von TREA (oben) und der aufgearbeiteten Probe (unten). b) Diffraktogramme für ausgewählte Zeiten für die Synthese von Akaganeit. Die Diffraktogramme für die Eisen(III)-chlorid-Lösung und die erhitzte  $\text{FeCl}_3$ -Lösung sind in grau dargestellt. Das Diffraktogramm, erhalten nach der Zugabe der TREA/Wasser-Lösung zur Fe-Vorläuferlösung ist in schwarz markiert. Der Farbverlauf von rot nach hellgrün entspricht der Zeit von 7 min bis 91 min nach der TREA-Zugabe. Die senkrecht verlaufenden Linien zeigen die Reflexlagen für die Akaganeit-Bildung direkt nach dem Erhitzen.

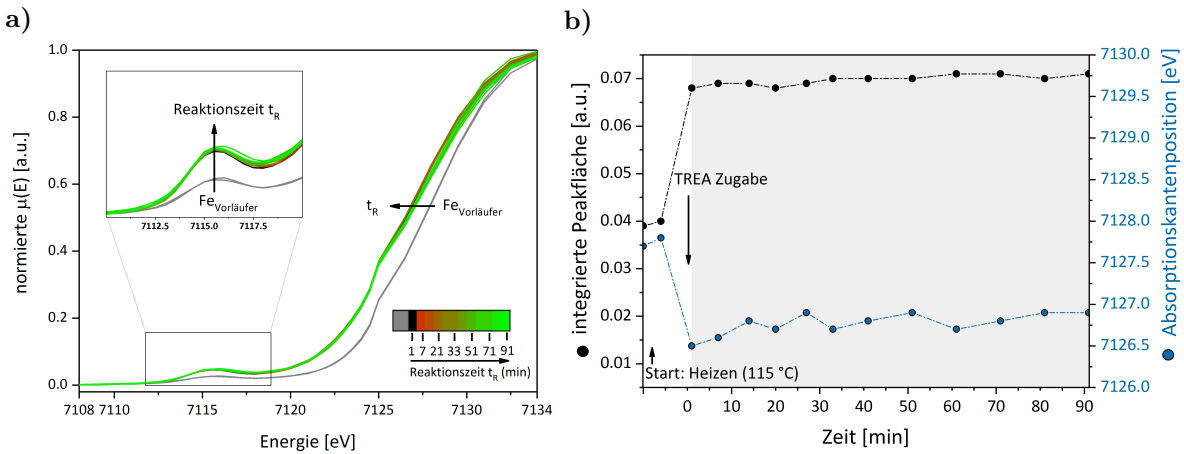
Elektrons vom 1s-Orbital in das 3d-Orbital.<sup>[251,275]</sup> Der Übergang zeigt an, dass die Fe(III)-Ionen in einer nicht-centrosymmetrischen Umgebung vorliegen. Je stärker der Vorpeak, desto gestörter ist die ideale oktaedrische Koordination bzw. falls möglich, tritt auch eine tetraedrische Koordination auf.<sup>[251,275]</sup> Die Peakfläche ändert sich wie die Absorptionskante sprunghaft nach der Zugabe von TREA.

Wie bereits erwähnt, bleiben die Absorptionskante und die Peakfläche beim Erhitzen der Lösung konstant, obwohl die WAXS-Untersuchungen zeigen, dass eine Bildung von  $\beta\text{-FeOOH}(\text{Cl})$  eintritt. Der Grund liegt darin, dass in der kurzen Heizperiode nur ca. 4 % der Fe(III)-Ionen als Akaganeit kristallisieren und der Großteil der Fe(III)-Ionen in Lösung bleibt. Mittels XANES wird der gesamte Eisenanteil der Lösung detektiert. Durch die Zugabe von TREA verändert sich die gesamte chemische Zusammensetzung der Lösung. Diese Zusammensetzung hat einen Einfluss auf die Absorptionskante und verschiebt diese zu kleineren Energien. Die Verschiebung der Kante hängt nicht mit einer Änderung der Oxidationsstufe der Fe(III)-Ionen zusammen. Diese ist mit einer größeren Verschiebung der Absorptionskante von ca. 5 eV verbunden (siehe Abbildung A.3a im Anhang). Die Fe(III)-Ionen, welche normalerweise in wässriger Lösung als  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ -,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -,  $[\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ -Komplexe vorliegen, werden durch TREA komplexiert und verschieben die Absorptionskante. Der Farbwechsel der Lösung

## 4 Ergebnisse und Diskussion

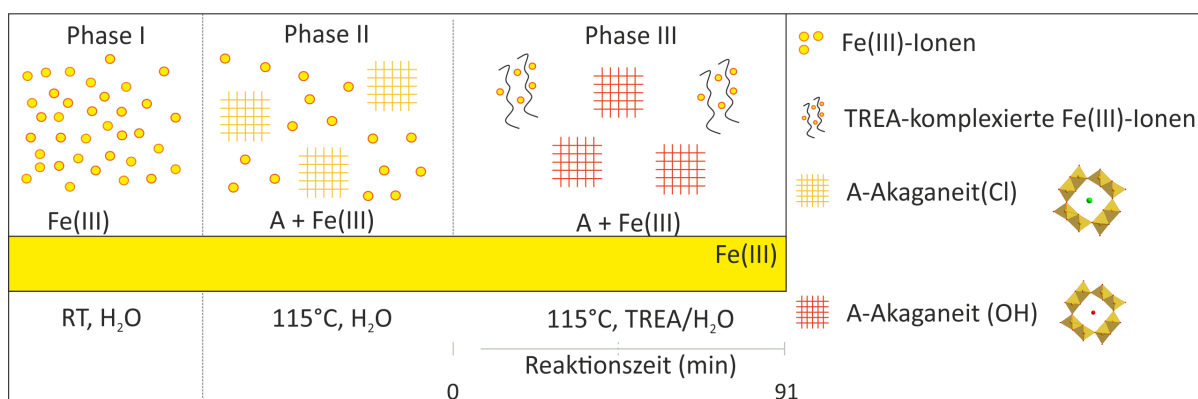
von gelb zu rot ist ein weiterer Hinweis für die Komplexierung der löslichen Eisen(III)-spezies.<sup>[276,277]</sup>

Zeitaufgelöste Ramanuntersuchungen der Reaktionslösung sind im Vergleich zu einer Mischung aus TREA und Wasser sowie einer reinen Wasserprobe in Abbildung A.5a im Anhang gezeigt. Die reine  $\text{FeCl}_3$ -Lösung zeigt im Vergleich zum Wasser zusätzlich ein Signal bei  $320\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung A.5c). Diese kann der Fe-Cl-Streckschwingung ( $320\text{ cm}^{-1}$ ) in Lösung zugeordnet werden.<sup>[278–280]</sup> Die erhitzte  $\text{FeCl}_3$ -Lösung zeigt ein schwaches Signal für Akaganeit bei  $315\text{ cm}^{-1}$  und wird vermutlich von der Fe-Cl-Streckschwingung bei  $320\text{ cm}^{-1}$  überlagert.<sup>[280]</sup> Diese Beobachtung stimmt mit den aus den Diffraktogrammen erhaltenen Daten überein, dass sich beim Erhitzen der  $\text{FeCl}_3$ -Lösung Akaganeit bildet. Wird TREA zur Lösung hinzugefügt, können nur noch die Signale für TREA detektiert werden. Die Banden vom Akaganeit sind aufgrund der hohen TREA-Konzentration von den Banden des Triethanolamins überlagert.



**Abbildung 4.6:** a) Darstellung der zeitaufgelösten XANES-Daten (Fe K-Kante) als Funktion der Zeit für  $F = 1$ . Die Spektren für die Eisen(III)vorläufer-Lösung und die erhitzte Eisen(III)chlorid-Lösung sind in grau dargestellt. Das Spektrum direkt eine Minute nach der TREA-Zugabe ist in schwarz gezeigt. Alle weiteren Spektren sind in einem Farbverlauf von rot (7 min) nach hellgrün (91 min) dargestellt. b) Darstellung der normierten integrierten Vorpeakfläche (schwarze Kreise) und der Absorptionskantenpositionen (blaue Kreise) der XANES-Daten in Abhängigkeit von der Zeit. Der Pfeil bei  $t_R = 0$  markiert den Zeitpunkt der Zugabe der erhitzten TREA-Lösung zur Eisenvorläufer-Lösung. Der graue Hintergrund veranschaulicht die Änderung des Reaktionsverhaltens.

Aus den erhaltenen Daten für  $F = 1$  kann ein Reaktionsmechanismus mit drei Phasen beschrieben werden (siehe Abbildung 4.7). In der ersten Phase liegen die Fe(III)-Ionen als Eisenkomplexe vor. Dies konnte durch SAXS-, WAXS- und XANES-Untersuchungen ge-



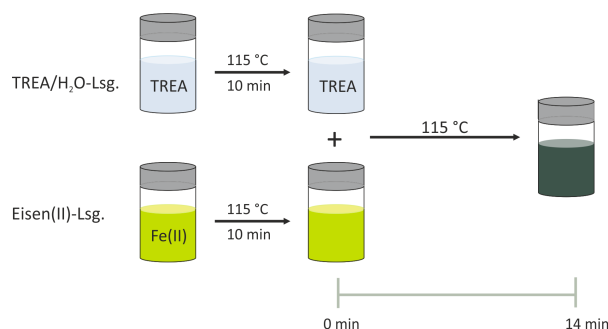
**Abbildung 4.7:** Möglicher Mechanismus für die Bildung von Akaganeit-Nanopartikeln ( $F = 1$ ) in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen. Die gelösten Fe(III)-Ionen sind als gelbe Kugeln gekennzeichnet. Die Bildung von Akaganeit (A) ist mit gelben Gittern gezeigt. Die roten Gitter symbolisieren auch die Akaganeit-Struktur, jedoch mit einem kleineren Tunneldurchmesser. Die schwarzen Linien mit den gelben Kugeln symbolisieren die mit TREA komplexierten Fe(III)-Ionen.

zeigt werden. In Phase II wird die Reaktionslösung erhitzt und ein Teil der Fe(III)-Ionen fällt als Akaganeit aus. Die Bildung der Akaganeit-Nanopartikel konnte über WAXS- und Raman-Untersuchungen bestätigt werden. In Phase III, 1 min nach der TREA-Zugabe wurden teilweise die Chlorid-Ionen in der Tunnelstruktur des Akaganeits durch  $\text{OH}^-$ -Ionen ausgetauscht. Diese Struktur war bis zum Ende der Reaktion stabil. Neben den Akaganeit-Nanopartikeln konnten auch mit TREA komplexierte Fe(III)-Ionen über XANES-Messungen detektiert werden. Diese weisen keine kristalline Struktur auf, da in den Diffraktogrammen nur Reflexe für Akaganeit detektiert werden können. Aus diesen Erkenntnissen wird deutlich, dass die Bildung von Akaganeit schon beim Erhitzen der Lösung eintritt und die Zugabe von TREA sowie der Temperatureinfluss keine Phasenumwandlung bedingen. Weitere Versuche wurden mit einer reinen  $\text{FeCl}_2$ -Lösung durchgeführt, um weitere Einblicke in die Bildung von Eisenoxidhydroxid-Phasen zu erhalten.

#### 4.1.2 Grüner Rost ausgehend von Fe(II)-Ionen ( $F = 0$ )

Wird  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in Wasser gelöst, entsteht, im Gegensatz zur  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösung, eine weniger saure Lösung mit einem pH-Wert von  $\text{pH} \approx 3.0$ . Die weitere Oxidation und Hydrolyse der Fe(II)-Salz-Lösungen ist abhängig vom pH-Wert, der Oxidationsrate, der Temperatur, der Fe(II)-Konzentration und der Anwesenheit anderer Substanzen.<sup>[10]</sup> Der hier gewählte Ansatz ist vergleichbar mit dem aus Abschnitt 4.1.1 und beinhaltet die Hydrolyse einer  $\text{FeCl}_2$ -Salz-Lösung unter Temperatureinfluss und Zusatz von TREA.





**Abbildung 4.8:** Synthese-Schema für die GR-TREA-Verbindung. Die beiden Vorläufer-Lösungen werden jeweils für 10 min bei 115 °C erhitzt. Durch das Mischen der beiden Lösungen färbt sich die Lösung dunkelgrün.

Eine 0.15 M  $\text{FeCl}_2$ -Salz-Lösung wird gleichzeitig, aber in einem abgetrennten Gefäß, wie eine 5.5 M TREA-Lösung auf 115 °C für 10 min erhitzt. Die blass-grüne Eisenvorläufer-Lösung zeigt keine Niederschlagsbildung beim Erhitzen. Nachdem beide Lösungen für 10 min erhitzt wurden, wird die TREA-Lösung in die Eisen-vorläufer-Lösung überführt. Ein sofortiger Farbumschlag der Reaktionslösung von blass-grün nach dunkelgrün kann beobachtet werden (siehe Abbildung 4.8). Nach einer Reaktionszeit von 14 min bei 115 °C wurde die Reaktion beendet. Die Reaktionslösung wurde aufgearbeitet, indem die Partikel durch die Zugabe von Aceton gefällt wurden. Dabei trat ein Farbwechsel von grün nach gelb auf. In weiteren Experimenten war zu erkennen, dass die grüne Trübung sich mit der Zeit absetzte und innerhalb eines Tages zur gelben Lösung auflöste. Es handelt sich somit um kein stabiles Produkt. Ex situ-Untersuchungen (TEM, WAXS) am aufgearbeiteten Produkt, wie zuvor durchgeführt, waren ohne eine Veränderung des Produktes nicht möglich. Die Charakterisierung wurde somit direkt an den Reaktionslösungen vorgenommen, indem Untersuchungen mit Raman-Spektroskopie, Mößbauer-Spektroskopie und WAXS an der Reaktionslösung erfolgten.

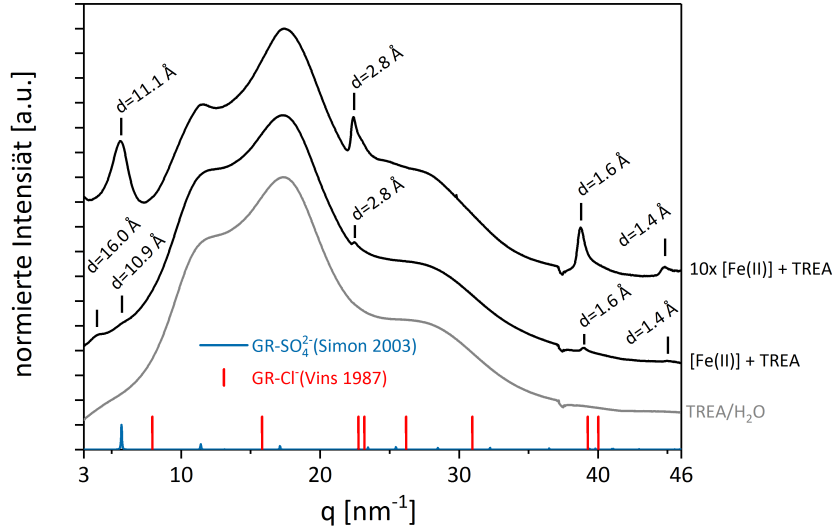
### Charakterisierung der Produkte

Das Diffraktogramm für die Suspension, welche 14 min nach der TREA-Zugabe erhalten wurde, ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Im Vergleich dazu ist das Diffraktogramm für das TREA/Wasser-Gemisch (graue Linie) sowie das Diffraktogramm des gleichen Versuchs mit einer 10-fachen Konzentration des Eisen(II)-chlorids ( $c = 1.56 \text{ M}$ ) (schwarze Linie, oben) gezeigt. Im unteren Teil der Grafik sind die aus der Literatur bekannten Reflexe für Grüner-Rost (GR)-Verbindungen  $\text{GR-SO}_4^{2-}$  (blau) und  $\text{GR-Cl}^-$  (rot) gezeigt.<sup>[43,48]</sup> Das TREA/Wasser-Gemisch zeigt einen starken Streubeitrag, der in allen Messungen vor-

handen ist. Die Reaktionslösung für  $F = 0$  zeigt fünf schwache Reflexe mit  $q = 3.9 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 16.0 \text{ \AA}$ ),  $q = 5.7 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 10.9 \text{ \AA}$ ),  $q = 22.4 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 2.8 \text{ \AA}$ ),  $q = 38.7 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 1.6 \text{ \AA}$ ) und  $q = 44.7 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 1.4 \text{ \AA}$ ). Wird die Konzentration des Eisen(II)-chlorids auf das 10-Fache erhöht, werden die auftretenden Signale bei  $q = 5.5 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 11.1 \text{ \AA}$ ),  $q = 22.4 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 2.8 \text{ \AA}$ ),  $q = 38.7 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 1.6 \text{ \AA}$ ) und  $q = 44.7 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 1.4 \text{ \AA}$ ) intensiver und der schwache Reflex bei  $q = 3.9 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 16.0 \text{ \AA}$ ) verschwindet. Die Lagen der Reflexe im Bereich  $q = 20 - 46 \text{ nm}^{-1}$  sind ähnlich für die unterschiedlichen Konzentrationen. Im Vergleich zu den gezeigten Reflexen für die bekannten GR-Verbindungen (GR-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, GR-Cl<sup>-</sup>) können zum Teil ähnliche Reflexlagen beobachtet werden, jedoch stimmen nicht alle Reflexe überein. Diese Vergleiche geben Hinweise auf eine mögliche gebildete GR-Struktur, die typischerweise aus gestapelten Eisenhydroxid-Schichten besteht und Anionen sowie Wasser interkaliert. Bei diesen Strukturen gibt der erste Reflex den Abstand zwischen den Eisenhydroxid-Schichten an. Eine Auflistung typischer GR-Schichtabstände ist in Abbildung 2.2 in Abschnitt 2.1.2 auf Seite 8 gezeigt und diese liegen zwischen  $7 \text{ \AA}$  und  $44 \text{ \AA}$  in Abhängigkeit vom eingelagerten Anion. TREA fungiert in diesem Fall auch als Anion, welches zwischen den Schichten interkaliert sein kann. Ein Einbau von TREA in eine GR-Verbindung wurde bislang nicht beschrieben. Jedoch beschreiben Arbeiten von Detellier und Nakagaki den Einbau von TREA und anderen Aminoalkoholen in Schichtstrukturen wie in Kaolinit (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>) oder Mg-Al-LDH.<sup>[281,282]</sup> Der Einbau in das Kaolinit resultiert in einem Schichtabstand von  $d = 11.2 \text{ \AA}$  und  $d = 8.4 \text{ \AA}$  im Mg-Al-LDH. Für Kaolinit wurde der Einbau durch Austauschreaktionen erreicht, indem zuvor eingebautes DMSO durch das TREA ausgetauscht wurde. Der Austausch war jedoch nicht vollständig.

Die Diffraktogramme der Reaktionslösung zeigen nur wenige Reflexe, womit eine Strukturlösung nicht möglich ist. Diese Reflexe können aber als „Fingerprint“-Signale herangezogen werden, um die Bildung der GR-Spezies in den zeitaufgelösten Untersuchungen zu detektieren. Um einen weiteren Einblick in die Struktur zu bekommen, wurden Mößbauer-Messungen an der Reaktionslösung mit der 10-fachen Eisenkonzentration durchgeführt.

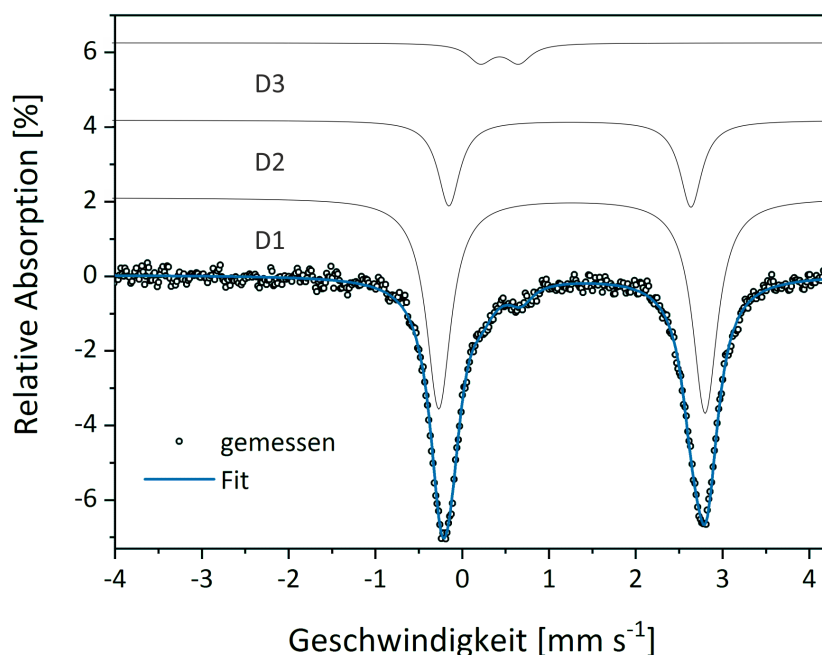
Die Untersuchung der Probe mittels Mößbauer-Spektroskopie mit einer Konzentration von  $1.55 \text{ mol/L}$  bei  $13 \text{ K}$  ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Die experimentellen Werte sind als offene Punkte dargestellt und die blaue Linie ist die Summe der Lorentz-Verteilungen für drei Dubletts  $D_1$ ,  $D_2$  und  $D_3$ .  $D_1$  und  $D_2$  zeigen eine Isomerieverschiebung von  $\delta = 1.29 \text{ mm s}^{-1}$  und  $\delta = 1.26 \text{ mm s}^{-1}$  sowie eine große Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 3.05 \text{ mm s}^{-1}$  und  $\Delta E_Q = 2.77 \text{ mm s}^{-1}$ . Diese Isomerieverschiebungen sind typisch für die Fe(II)-Ionen in GR-I-Verbindungen.<sup>[57]</sup> GR-II-Strukturen weisen nur zwei



**Abbildung 4.9:** Vergleich der Diffraktogramme für die Reaktionslösung nach 14 min bei 115 °C für eine Fe(II)-Konzentration = 1.55 M (10x[Fe(II)], schwarz), Fe(II)-Konzentration = 0.15 M ([Fe(II)], schwarz) und dem Untergrund TREA/Wasser-Gemisch (grau). Die blauen Striche stehen für die Reflexlagen des  $\text{GR-SO}_4^{2-}$  [48] und die roten Striche für die Reflexlagen des  $\text{GR-Cl}^-$  [43]. Die Reflexe der Proben sind mit Strichen unter Angabe des d-Abstandes markiert. Das Abknicken des Diffraktogramms bei  $q = 37.5 \text{ nm}^{-1}$  ist ein Artefakt vom Detektor und kommt in jeder Messung vor.

Dubletts auf (siehe Tabelle A.2 im Anhang). In den GR-I-Verbindungen steht  $D_1$  für die Fe(II)-Ionen, welche nicht vom Anion beeinflusst werden und  $D_2$  für die Fe(II)-Ionen, welche nah an den Anionen sind.  $D_3$  wird den Fe(III)-Ionen zugeschrieben und hat eine Isomerieverschiebung von  $\delta = 0.46 \text{ mm s}^{-1}$  und eine geringe Aufspaltung von  $\Delta E_Q = 0.44 \text{ mm s}^{-1}$ . Neben der Isomerieverschiebung und der Quadrupolaufspaltung kann auch die Fläche der Peaks für die Fe(II)- und Fe(III)-Ionen genutzt werden, um den Eisen(III)-Anteil der Struktur zu bestimmen. Dieser liegt bei 6%. In der Literatur liegt der typische Fe(III)-Anteil für GR-I-Verbindungen bei 25 - 33%. [45,59,283–285] Genin beschrieb 1986 ein Mößbauerspektrum, aufgenommen bei 78 K, mit einem Fe(III)-Anteil von 4% für eine  $\text{Fe(OH)}_2$ -II-Spezies mit der Begründung der möglichen Oxidation bei der Präparation. [283] Ein Vorhandensein von Eisenhydroxid kann ausgeschlossen werden, da  $\text{Fe(OH)}_2$  bis zur Neel-Temperatur von 34 K magnetisch geordnet ist und acht Signale im Spektrum zeigt. [59,62,283,286] Die Abwesenheit des Eduktes ( $\text{FeCl}_2$ ) und der Eisen(II)hydroxidsalze und Eisenoxysalze, wie  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$ ,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_3(\text{Cl})$  oder  $\text{FeOCl}$ , kann aufgrund der wenigen Signale im Mößbauer-Spektrum und einer anderen Isomerieverschiebung ebenfalls ausgeschlossen werden. [287–289] Die erhaltenen Mößbauerdaten im Vergleich zum Edukt und anderen möglichen Eisen(II)-Salzen sind in Tabelle A.1 im Anhang gezeigt. GR-Verbindungen zeigen in einem Temperaturbereich von 10-20 K nur

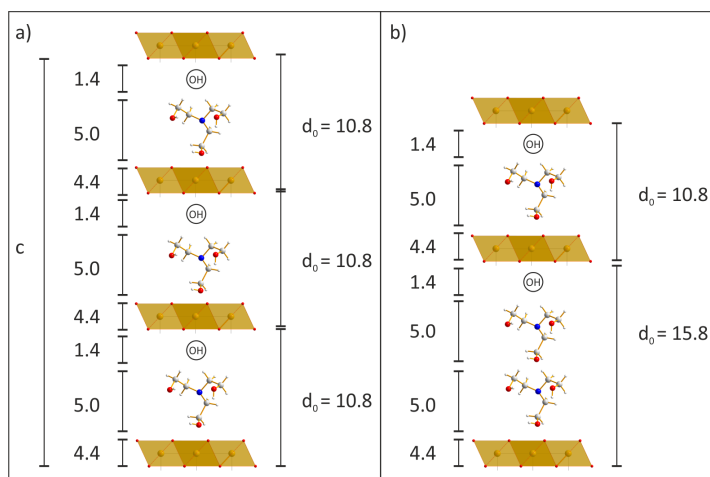




**Abbildung 4.10:** Darstellung des Mößbauer-Spektrums für die Reaktionslösung nach 14 min bei 115 °C für eine Fe(II)-Konzentration = 1.55 M ( $10\times$  [Fe(II)], schwarze offene Kreise) und dem bestmöglichen Fit (blaue Linie). D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> und D<sub>3</sub> sind die Dubletts, aus deren Summe sich der Fit (blaue Linie) zusammensetzt.

Dubletts (siehe Tabelle A.1 und A.2).<sup>[49,59,62,68,290]</sup> Aus diesem Grund handelt es sich bei dem Intermediat vermutlich um eine GR-Verbindung, die nur einen sehr geringen Fe(III)-Anteil aufweist. Die Detektion solcher Fe-Verbindungen ist selten. Ayala-Luis *et al.* zeigten 2010 die Interkalation eines linearen Carboxylats (C12) in einer GR-Verbindung, welche durch die Oxidation einer FeSO<sub>4</sub>-Lösung bei einem pH-Wert von 8 in Gegenwart des Carboxylats hergestellt wurde (siehe Tabelle A.2).<sup>[53,54]</sup> Mößbauer-Spektren nach einer Reaktionszeit von 30 min unter ständiger Sauerstoffzufuhr zeigen nur einen geringen Anteil (16%) an Fe(III). Ein Grund für einen geringen Fe(III)-Anteil in der Probe mit TREA kann auf das geschlossene Gefäß nach der TREA-Zugabe zurückgeführt werden. Es ist ein Luftaustausch bei der Überführung des TREA-Gemisches zur Fe(II)-chlorid-lösung möglich, jedoch erfolgt kein regelmäßiger Austausch der Luft, wie es vermutlich bei einer kontinuierlichen Luftzufuhr über eine Peristaltikpumpe erreicht wird.<sup>[53,54]</sup> Das Auftreten eines Fe(III)-Anteils, trotz des einzigen Einsatz von FeCl<sub>2</sub> als Edukt zu Beginn, kann mit der Oxidation während der Reaktion mit TREA (pH-Wert: 9.6) begründet werden.<sup>[71]</sup>

Die Untersuchung mittels WAXS und Mößbauer-Spektroskopie zeigte, dass eine GR-

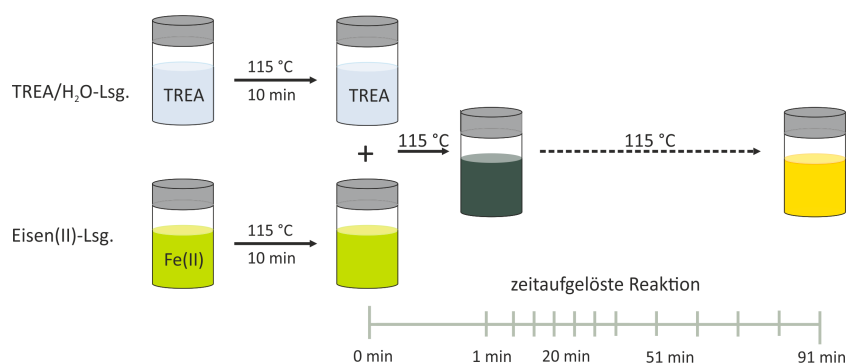


**Abbildung 4.11:** Darstellung der möglichen Interkalation von TREA und weiteren Ionen oder Molekülen in die GR-Struktur unter Angabe eines berechneten Abstandes. Eine mögliche Einlagerung eines TREA-Moleküls und a) eines Hydroxid-Ions. In b) ist eine Interkalation von zwei TREA-Molekülen und einem Hydroxid-Ion gezeigt mit einem Abstand von  $d = 15.8 \text{ \AA}$ .

Spezies während der Reaktion von  $\text{FeCl}_2$  und TREA im wässrigen Medium entsteht. In Abbildung 4.11 sind mögliche Strukturvorschläge für GR-TREA gezeigt. Die drei auftretenden Dubletts der Mößbauerdaten geben Hinweise auf eine mögliche GR-I-Struktur. Aus den WAXS-Daten für die 10-fache Konzentration wurde ein Schichtabstand von  $d = 11.1 \text{ \AA}$  erhalten. Dieser GR-I-Typ-Abstand enthält die  $\text{FeO}_6$ -Oktaederschichten ( $4.4 \text{ \AA}$ ) und die interkalierte Region.<sup>[57]</sup> Eine Monolage des TREA-Moleküls entspricht ungefähr einem Abstand von  $5 \text{ \AA}$ .<sup>[291]</sup> Somit ist es nicht möglich, dass nur ein TREA-Molekül in die Struktur eingebaut ist. Zusätzlich müsste noch ein Hydroxid-Ion ( $1.4 \text{ \AA}$ ) mit in die Schicht eingelagert sein, damit der Schichtabstand übereinstimmt. Für die einfache Konzentration treten zwei Schichtabstände  $d = 10.9 \text{ \AA}$  und  $d = 16.0 \text{ \AA}$  auf. Eine mögliche Begründung für den größeren Abstand ist das Fehlen einer  $\text{FeO}_6$ -Oktaederschicht ( $4.4 \text{ \AA}$ ) und eine Interkalation von zwei TREA-Molekülen sowie einem Hydroxid-Ion (Abbildung 4.11c). Eine Dimerbildung von TREA-Molekülen ist nicht auszuschließen.<sup>[292]</sup> Im folgenden Abschnitt werden zeitaufgelöste Messungen dieser Reaktion beschrieben und sollen einen Einblick über die Bildung und Stabilität dieser GR-TREA-Verbindung geben.

### Mechanistische Untersuchungen

Die zeitaufgelösten Untersuchungen wurden mit Synchrotron-Strahlung durchgeführt. Ein Schema ist in Abbildung 4.12 gezeigt und eine detaillierte Ausführung ist in Abschnitt 3.6.2 beschrieben. Der Farbverlauf der Reaktionslösung ist im Anhang in Ab-



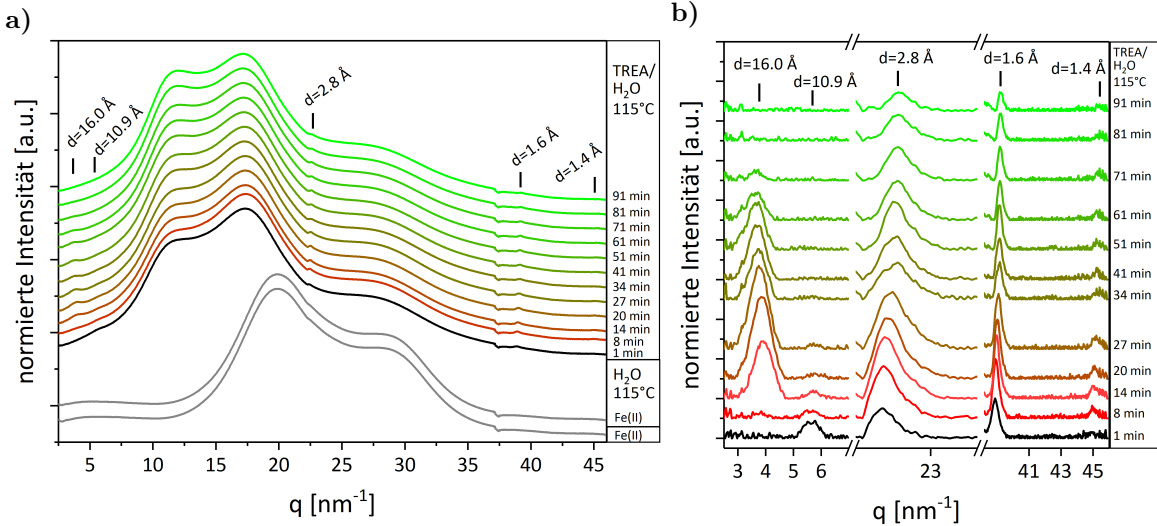
**Abbildung 4.12:** Schema zur zeitaufgelösten Untersuchung der GR-TREA-Struktur. Die beiden Vorläufer-Lösungen werden jeweils für 10 min bei 115 °C erhitzt. Durch das Mischen der beiden Lösungen färbt sich die Lösung dunkelgrün. Nach einer Reaktionszeit von 91 min wird die Lösung gelb. Für die zeitaufgelösten Messungen wurden zu verschiedenen Zeitintervallen (in grau gekennzeichnet auf der Zeitskala) Proben aus der Reaktionslösung entnommen. Es wurde nach dem Mischen der beiden Vorläufer-Lösungen zu Beginn alle 7 min und nach ca. 51 min Reaktionszeit alle 10 min eine Probe genommen.

bildung A.2b dargestellt. Die zeitaufgelösten Diffraktogramme sind in Abbildung 4.13a gezeigt. Die Startkonzentration des Eisen(II)-chlorids beträgt 0.15 mol/L. Die Reflexe sind bei dieser Konzentration, ohne Untergrundabzug, sehr schwach ausgeprägt. In Abbildung 4.13b wurde der Untergrund korrigiert, um die Signale besser zu verfolgen.

Zu Beginn der Reaktion (Abbildung 4.13a, graues Diffraktogramm), können keine Reflexe für die blass-grüne FeCl<sub>2</sub>-Lösung bei Raumtemperatur detektiert werden. Beim Erhitzen der Lösung ist nur der Streubeitrag für Wasser zu erkennen und die Reaktionslösung bleibt klar. 1 min nach der Zugabe von TREA (schwarzes Diffraktogramm) tritt eine sofortige Grünfärbung der Lösung ein (siehe Abbildung A.2b im Anhang). Im Diffraktogramm treten schwache Reflexe bei  $q = 5.7 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 10.9 \text{ Å}$ ),  $q = 22.4 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 2.8 \text{ Å}$ ) und  $38.7 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 1.6 \text{ Å}$ ) auf. Nach einer Reaktionszeit von 8 min nimmt der Reflex bei  $q = 5.7 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 10.9 \text{ Å}$ ) ab und neben den Reflexen bei  $q = 22.4 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 2.8 \text{ Å}$ ) und  $38.7 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 1.6 \text{ Å}$ ) treten auch Reflexe bei  $q = 3.9 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 16.0 \text{ Å}$ ) und  $q = 44.7 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 1.4 \text{ Å}$ ) auf.

14 min nach der Zugabe von TREA ist der Reflex bei  $q = 3.9 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 16.0 \text{ Å}$ ) deutlich ausgeprägt und der Reflex bei  $q = 5.7 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 10.9 \text{ Å}$ ) ist sehr schwach. Ab einer Reaktionszeit von 33 min ist der Reflex bei  $q = 5.7 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 10.9 \text{ Å}$ ) verschwunden. Mit zunehmender Reaktionszeit nimmt die Intensität aller Reflexe ab und geht einher mit der Verfärbung der Lösung von grün nach gelb (Abbildung A.2b). Der Reflex bei  $q = 3.9 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 16.0 \text{ Å}$ ) verschwindet ab einer Reaktionszeit von 81 min vollständig. Die Reflexe bei  $q = 22.4 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 2.8 \text{ Å}$ ),  $38.7 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 1.6 \text{ Å}$ ) und  $q = 44.7 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 1.4 \text{ Å}$ ) sind bis

zum Ende der Reaktion schwach zu erkennen. Zeitaufgelöste XANES-Messungen werden Hinweise über die Oxidationszustände des Eisens und der GR-Verbindung während der Reaktion geben.



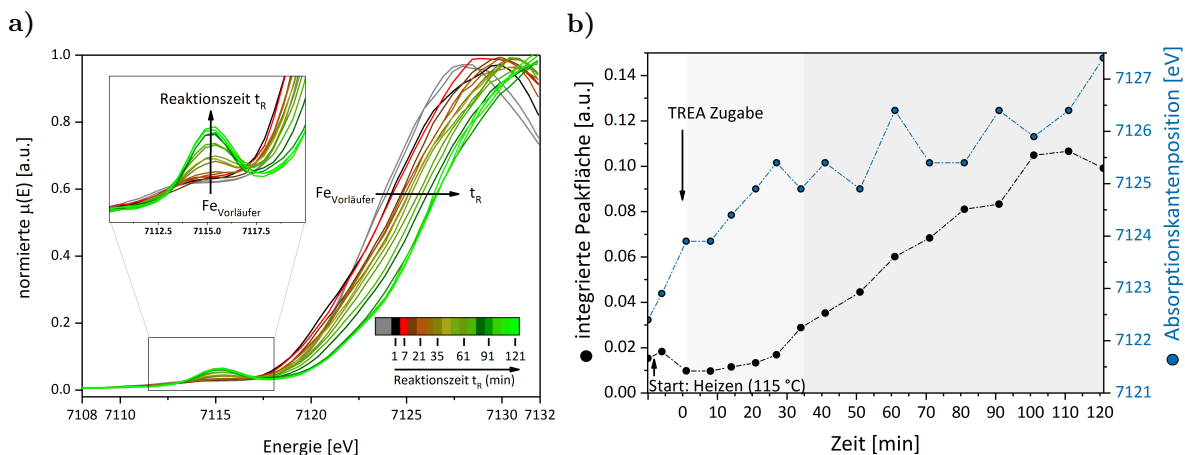
**Abbildung 4.13:** a) Zeitaufgelöste Diffraktogramme der Reaktionsverfolgung für eine Fe(II)-Startkonzentration = 0.15 mol/L. Die Diffraktogramme für die Eisen(II)-chlorid-lösung und die erhitzte FeCl<sub>2</sub>-Lösung sind in grau dargestellt. Das Diffraktogramm, das direkt nach der Zugabe der TREA/Wasser-Lösung zur Fe(II)-Vorläuferlösung erhalten wird, ist in schwarz markiert. Der weitere Zeitverlauf von 7 min bis 91 min nach der TREA-Zugabe ist von rot nach hellgrün gekennzeichnet. Die wichtigsten Reflexlagen sind mit Strichen unter Angabe des d-Abstandes markiert. Das Abknicken des Diffraktogramms bei  $q = 37.5 \text{ nm}^{-1}$  ist ein Artefakt vom Detektor. b) Darstellung ausgewählter Bereiche der untergrundkorrigierten Diffraktogramme ab der Zugabe von TREA (schwarzes Diffraktogramm). Der Farbverlauf entspricht dem aus Abbildung a).

In Abbildung 4.14a sind die zeitaufgelösten XANES-Daten für die Reaktionslösung für  $F = 0$  gezeigt. Im Vergleich zum WAXS-Experiment zuvor, wurde die Reaktionszeit von 91 min auf 121 min verlängert, da die Farbänderung von grün nach gelb nach 91 min noch nicht beendet war (siehe Abbildung A.2b). Der Vorpeak der XANES-Spektren ist zusätzlich vergrößert dargestellt, um dessen Verlauf mit der Reaktionszeit deutlicher zu sehen. Die Kantenlagen der einzelnen XANES-Spektren sowie die integrierten Peakflächen unter dem Vorpeak sind in Abhängigkeit von der Reaktionszeit in Abbildung 4.14b gezeigt. Die beiden grauen Linien zeigen die FeCl<sub>2</sub>-Lösung bei Raumtemperatur und bei 115 °C. Die Absorptionskanten liegen bei 7122.4 eV und 7122.9 eV und der Vorpeak ist sehr klein. Dieser Vorpeak kann dem  $1s \rightarrow 3d$  quadrupolaren Übergang und dem  $3d$ - $4p$ -Mixing dipolaren Übergang zugeordnet werden und ist aufgrund der centrosym-

metrischen oktaedrischen Koordination des Fe(II) so gering.<sup>[275]</sup> Die Zugabe von TREA sowie die fortschreitende Reaktionszeit zeigen eine deutliche Verschiebung der Absorptionskante zu höheren Energien. Die Verschiebung erfolgt graduell und ist nach einer Reaktionszeit von 121 min maximal mit einem Energieunterschied von 5 eV im Vergleich zum Ausgangsspektrum. Diese Differenz (5.5 eV) tritt auch in den Verifizierungsexperimenten auf, wo nur  $\text{FeCl}_2$  ( $F = 0$ ) bzw. nur  $\text{FeCl}_3$  ( $F = 1$ ) in Lösung gemessen wurden (siehe Abbildung A.4 im Anhang). Das bedeutet, dass der Großteil der Fe(II)-Ionen vollständig zu Fe(III)-Ionen oxidiert wurde. Die Vorpeakfläche zeigt eine Zunahme ab 34 min. Diese erfolgt zeitverzögert im Vergleich zur Kantenlage. Das deutet darauf hin, dass zuerst eine Oxidation der Eisen(II)-Spezies und anschließend eine Veränderung der oktaedrischen Koordination erfolgt. Der Vergleich der Kantenlage mit 7127.4 eV für  $F = 0$  nach 121 min und 7126.9 eV für  $F = 1$  (nur Fe(III)-Ionen) nach 91 min bestätigt die Oxidation des größten Teils der Fe(II)-Ionen. Die GR-TREA-Verbindung ist somit bei einer Temperatur von 115 °C nicht für längere Zeit stabil.

Zusammenfassend lässt sich aus den bisherigen Untersuchungen mit  $F = 0$  ein Mechanismus mit vier Phasen beschreiben (siehe Abbildung 4.15). In Phase I liegen nur Fe(II)-Ionen in der Reaktionslösung vor, sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 115 °C. 1 min nach der Zugabe von TREA bildet sich eine GR-TREA-Verbindung (Bild: grüne ungeordnete Gitter) (Phase II). WAXS-, Mößbauer- und XANES-Daten bestätigen das. Die Verbindung weist einen sehr geringen Fe(III)-Anteil (6%) auf und einen geringen Schichtabstand mit  $d = 10.9 \text{ \AA}$ . Das spricht für eine Interkalation von einem TREA-Molekül sowie ein Hydroxid-Ion. In Phase III (8 min nach der Zugabe von TREA) wird diese Struktur instabil, die Oxidation der Fe(II)-Ionen nimmt zu und es bildet sich eine GR-TREA-Verbindung mit einem größeren Schichtabstand  $d = 16.0 \text{ \AA}$  (hellgrüne ungeordnete Gitter). Vermutlich erfolgt eine Interkalation von zwei TREA-Molekülen sowie einem Hydroxid-Ion, da eine  $\text{FeO}_6$ -Oktaederschicht fehlt (Abbildung 4.11c). In Phase IV wird die GR-Struktur mit zunehmender Reaktionszeit und zunehmender Oxidation instabil und löst sich auf. Vermutlich bilden sich mit TREA komplexierte Fe(III)-Ionen zum Ende der Reaktion, welche keine geordnete Struktur aufweisen.

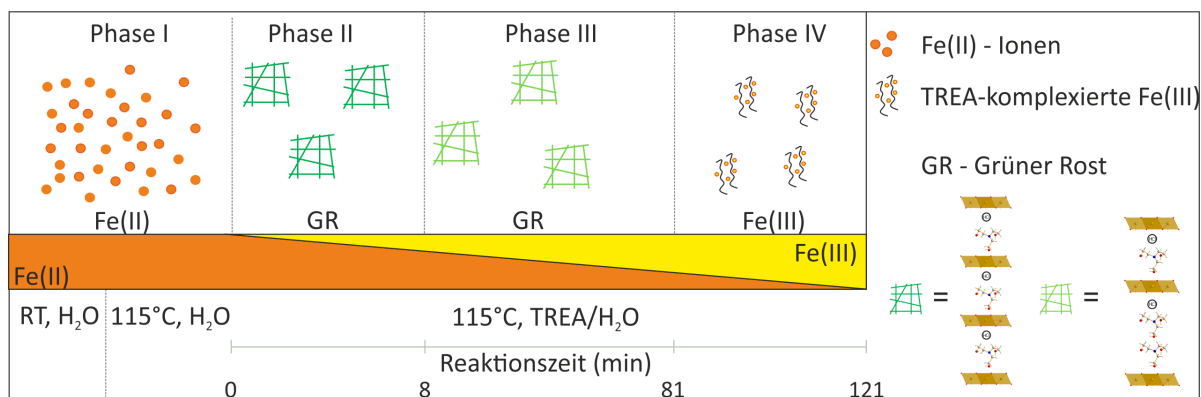
Aus den WAXS-Untersuchungen konnte ein eindeutiges Diffraktogramm für die GR-TREA-Verbindung in Lösung gefunden werden. Diese GR-TREA-Verbindung ist nicht aus der Literatur bekannt. Das Diffraktogramm kann als Fingerprint bei der Aufklärung komplexerer Systeme wie der Mischung von Fe(II)- und Fe(III)-Salzen genutzt werden.



**Abbildung 4.14:** a) Darstellung der zeitaufgelösten XANES-Daten (Fe K-Kante) als Funktion der Zeit für  $F = 0$ . Die Spektren für die Eisen(II)Vorläuferlösung und die erhaltene Eisen(II)chlorid-Lösung sind als graue Linien dargestellt. Das Spektrum direkt eine Minute nach der TREA-Zugabe ist in schwarz gezeichnet. Alle weiteren Spektren sind in einem Farbverlauf von rot (7 min) nach hellgrün (91 min) dargestellt. b) Darstellung der normierten integrierten Vorpeak-Fläche (schwarze Kreise) und der Absorptionskantenpositionen (blaue Kreise) der XANES-Daten in Abhängigkeit von der Zeit für  $F = 0$ . Der Pfeil bei  $t_R = 0$  stellt den Zeitpunkt der Zugabe der erhitzten TREA-Lösung zur Eisen(II)vorläufer-Lösung. Die grauen Hintergründe veranschaulichen eine Änderung während der Reaktion.

### 4.1.3 Eisenoxid-NP ausgehend von Fe(II) und Fe(III) ( $F = 0.5$ )

Co-Präzipitationsreaktionen von Fe(II)- und Fe(III)-chloriden mit TREA wurden analog durchgeführt, wie bereits in Abschnitt 4.1.1 und 4.1.2 kurz erläutert. Eine ausführliche Beschreibung der Synthese erfolgt in Abschnitt 3.2. Das molare Verhältnis der Eisenvorläufer wird jeweils mit  $F$  angegeben. Hierbei ist  $F = \text{Fe(III)} / (\text{Fe(II)} + \text{Fe(III)})$ . Zu Beginn wird die Synthese mit  $F = 0.5$  vorgestellt. In der Co-Präzipitationsreaktion mit  $F = 0.5$  entspricht das molare Verhältnis der beiden Eisenchlorid-Salze 1:1 und die gesamte Eisenkonzentration ist 0.15 mol/L. Die Eisenvorläuferlösung wird getrennt von einer 5.5 M wässrigen TREA-Lösung für 10 min bei 115 °C erhitzt. Nach der Zugabe der TREA-Wasser-Lösung wird nach einer Reaktionszeit von 90 min bei 115 °C eine schwarzrote Suspension erhalten (siehe Abbildung 4.16). Die Reaktionslösung wird aufgearbeitet und der erhaltene Feststoff wurde über WAXS-Untersuchungen und TEM-Aufnahmen charakterisiert.



**Abbildung 4.15:** Möglicher Mechanismus für  $F = 0$  in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen. Die gelösten Fe(II)-Ionen sind als orange Kugeln dargestellt. Die Bildung von GR-TREA ist mit grünen ungeordneten Gittern gekennzeichnet. Die hellgrünen Gitter symbolisieren auch die GR-TREA-Struktur, welche eine  $\text{FeO}_6$ -Schicht weniger aufweist. Die schwarzen Linien mit den gelben Kugeln symbolisieren die mit TREA komplexierten Fe(III)-Ionen.

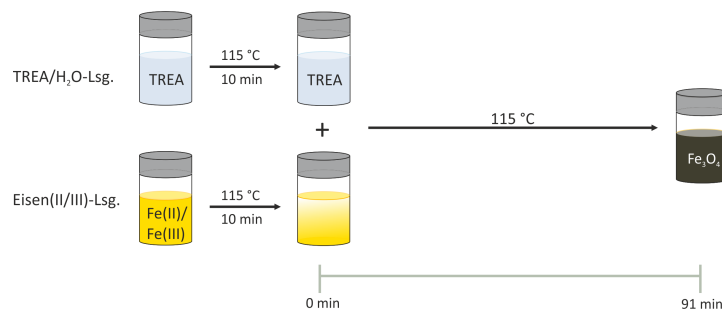
### Charakterisierung des Produktes ( $F = 0.5$ )

Abbildung 4.17a zeigt das Diffraktogramm der aufgearbeiteten finalen Nanopartikel im Vergleich zu Maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ICSD: 172905<sup>[92]</sup>) und Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ICSD: 26410<sup>[293]</sup>). Wie bereits auf Seite 9 beschrieben, ist es schwer zwischen den Diffraktogrammen der beiden Strukturen zu unterscheiden. Die Verbreiterung der Reflexe deutet auf eine kleine Kristallitgröße hin. Mittels der Debye-Scherrer Gleichung konnte eine Kristallitgröße von 7.7 nm bestimmt werden.<sup>[242]</sup>

TEM-Aufnahmen der aufgearbeiteten Partikel zeigen sphärische Nanopartikel mit einer Verteilung der Nanopartikel zwischen 4.2 nm und 11.6 nm. Es ergibt sich ein Mittelwert von  $6.8 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$  (siehe Abbildung ??c, d). Die hochaufgelöste TEM-Aufnahme und die zugehörige Fouriertransformation zeigen, dass die Partikel einkristallin sind. Die erhaltenen Gitterparameter aus den TEM-Untersuchungen unterstützen die Zuordnung zu Magnetit oder Maghemit.

Für die Unterscheidung, ob es sich bei dem Produkt um Magnetit oder Maghemit handelt, wurden zusätzliche Mößbauer-Untersuchungen an der finalen Reaktionslösung mit einer Gesamteisenkonzentration von 1.55 mol/L bei 13 K durchgeführt. Das Spektrum ist in Abbildung 4.17b gezeigt. Das Sextett im Mößbauerspektrum zeigt die Bildung von Magnetit und Maghemit an.<sup>[90]</sup> Die drei kleineren Signale, welche mit Pfeilen gekennzeichnet sind, zeigen den Fe(II)-Anteil in Magnetit an.<sup>[90]</sup> Somit kann die ausschließliche Bildung von Maghemit-Nanopartikeln (vollständig oxidiertes Magnetit) ausgeschlossen werden.<sup>[90,280,294]</sup> Die Nanopartikel sind entweder nicht-stöchiometrisches (teilweise oxi-





**Abbildung 4.16:** Synthese-Schema für die Magnetit-Nanopartikel. Die beiden Vorläufer-Lösungen werden jeweils für 10 min bei 115 °C erhitzt. Das Erhitzen der Eisen(II/III)-Lösung führte zu einer Trübung der Reaktionslösung. Durch das Mischen der beiden Lösungen färbt sich die Lösung nach einer Reaktionszeit von 91 min schwarz-rot.

diertes) Magnetit oder eine Mischung von Magnetit und Maghemit.<sup>[90]</sup> Eine Unterscheidung ist nicht möglich.

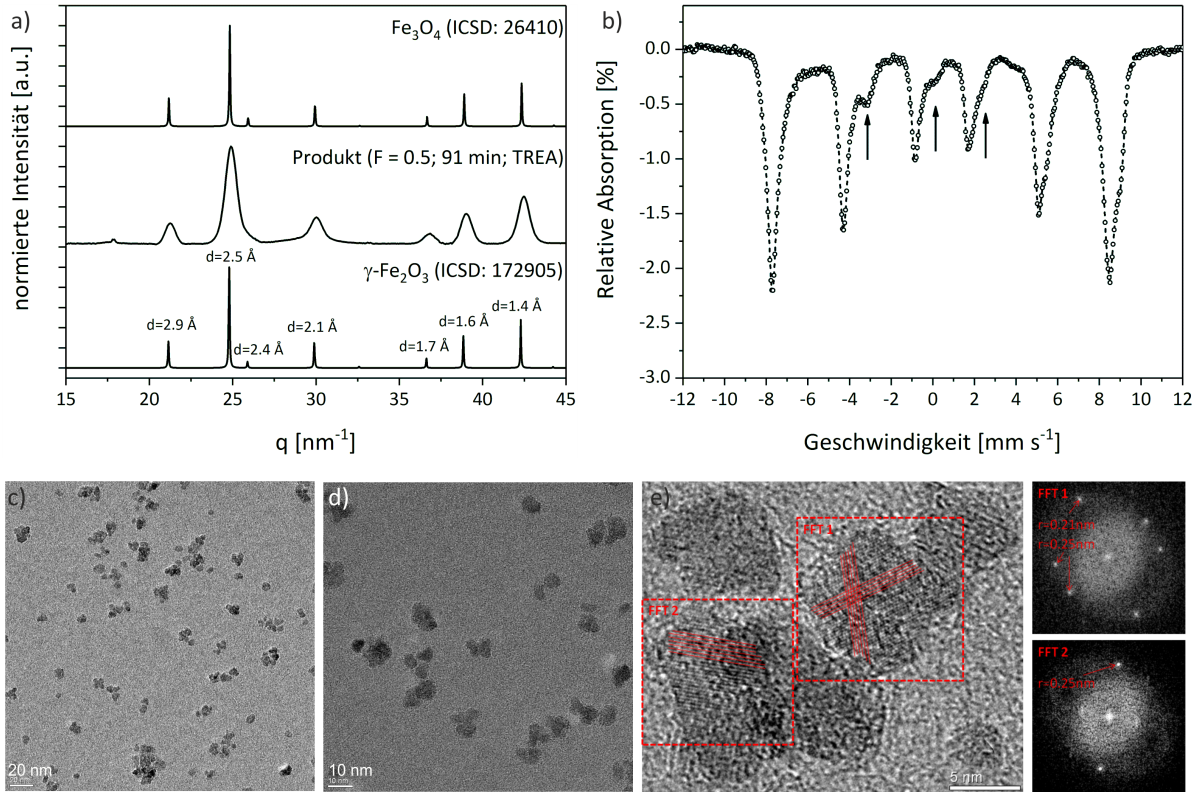
Für das Verständnis von Bildungsmechanismen ist die Untersuchung der Bildung der Partikel unter realistischen Bedingungen (direkt in der Reaktionslösung) von Bedeutung. Bisher wurde nur die Charakterisierung der aufgearbeiteten Nanopartikel gezeigt. Die Charakterisierung der in Reaktionslösung vorliegenden Nanopartikel nach einer Reaktionszeit von 91 min erfolgte über WAXS, SAXS, XANES und Raman-Spektroskopie an den Suspensionen. Die Ergebnisse sind aus Gründen der Übersichtlichkeit mit im nächsten Abschnitt über die mechanistischen Studien integriert.

### Mechanistische Untersuchungen (F = 0.5)

Die zeitaufgelösten WAXS-, SAXS-, und XANES-Untersuchungen erfolgten mit Synchrotronstrahlung. Ein Schema ist in Abbildung 4.18 gezeigt und eine detaillierte Ausführung ist in Abschnitt 3.6.2 beschrieben. Der Farbverlauf der Reaktionslösung ist im Anhang in Abbildung A.2c gezeigt. Zu Beginn werden die zeitaufgelösten WAXS-Daten beschrieben und anschließend die Raman-Untersuchungen vorgestellt. Im Anschluss erfolgt der Vergleich mit den SAXS- und XANES-Daten, bevor alle Untersuchungen in einem möglichen Mechanismus zusammengefasst werden.

Vor der Beschreibung der zeitaufgelösten WAXS-Untersuchung, wurde das Diffraktogramm der in Reaktionslösung vorliegenden Nanopartikel nach einer Reaktionszeit von 91 min mit dem Diffraktogramm der aufgearbeiteten Nanopartikel verglichen (siehe Anhang Abbildung A.6). In beiden Diffraktogrammen trägt TREA (aufgearbeitete Probe) bzw. das TREA-Wasser-Gemisch (Lösung) zum Untergrund bei. Es können jedoch die stärksten Reflexe der Pulverprobe bei  $q = 24.7 \text{ nm}^{-1}$ ,  $q = 38.8 \text{ nm}^{-1}$  und  $q = 42.3 \text{ nm}^{-1}$  auch in der Reaktionslösung detektiert werden. Somit können die Reflexe als Fingerprint

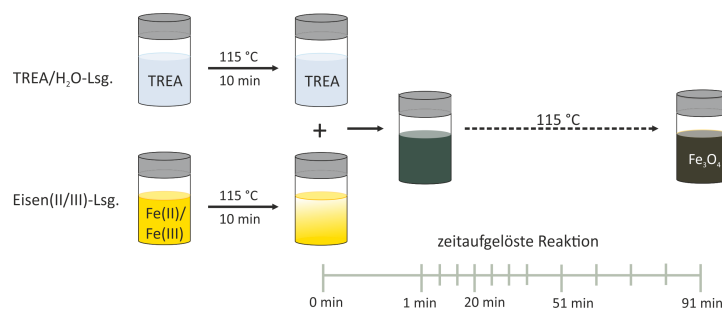




**Abbildung 4.17:** a) Röntgenpulverdiffraktogramme des erhaltenen Produktes für  $F = 0.5$  (mitte) im Vergleich zu den ICSD-Datenbankeinträgen für Maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ICSD: 172905, unten)<sup>[92]</sup> und Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ICSD: 26410, oben).<sup>[293]</sup> b) Darstellung des Mößbauer-Spektrums für die Reaktionslösung nach 91 min bei  $115^\circ\text{C}$  für eine  $\text{Fe(II)/Fe(III)}$ -Konzentration =  $1.55 \text{ mol/L}$ . Die Pfeile symbolisieren den Fe(II)-Anteil in der Probe. c-e) TEM-Aufnahmen des erhaltenen Produktes für  $F = 0.5$  in verschiedenen Maßstäben: c) 20 nm d) 10 nm und e) 5 nm. Die HR-TEM-Aufnahme zeigt, dass die Partikel einkristallin sind. Die parallelen Linien sollen die periodische Anordnung innerhalb des Partikels verdeutlichen und die Fouriertransformaten FFT1 und FFT2 an individuellen Stellen zeigen die periodischen Abstände  $d = 2.1 \text{ Å}$  und  $2.5 \text{ Å}$  für Magnetit und Maghemit.

für die Bildung von Magnetit für die zeitaufgelösten Untersuchungen verwendet werden.

Die zeitaufgelösten Diffraktogramme für  $F = 0.5$  ohne Untergrundkorrektur sind in Abbildung 4.19a dargestellt. Zu Beginn der Reaktion (untere graue Linien) kann nur der Streubeitrag des Wassers und kein Reflex für die Eisenvorläuferlösung detektiert werden. Beim Erhitzen dieser Lösung auf  $115^\circ\text{C}$  wird diese trüb und Reflexe bei  $q = 8.3 \text{ nm}^{-1}$ ,  $11.7 \text{ nm}^{-1}$ ,  $24.6 \text{ nm}^{-1}$ ,  $27.3 \text{ nm}^{-1}$ ,  $32.1 \text{ nm}^{-1}$ ,  $38.1 \text{ nm}^{-1}$  und  $41.4 \text{ nm}^{-1}$  treten im Diffraktogramm auf. Diese sind nur sehr schwach. Aus den in Abschnitt 4.1.1 erlangten Erkenntnissen können die Reflexe Akaganeit (A) zugeordnet werden. 1 min nach der Zugabe von TREA tritt eine sofortige grün-schwarz Färbung der Lösung ein (siehe Anhang A.2c). Im

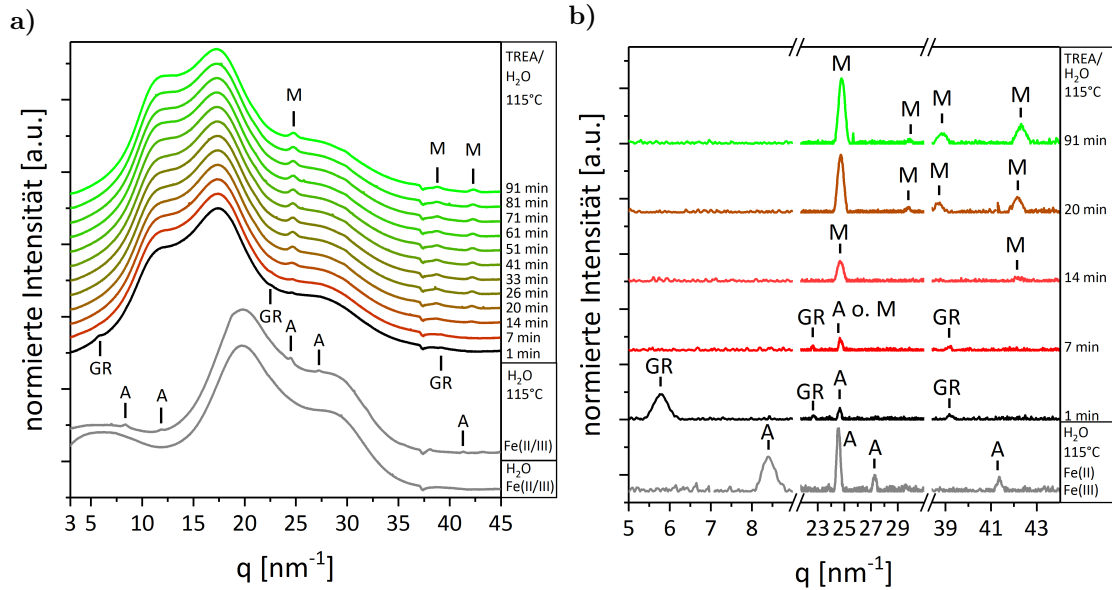


**Abbildung 4.18:** Schema für die zeitaufgelöste Untersuchung der Magnetit-Nanopartikel. Die beiden Vorläufer-Lösungen werden jeweils für 10 min bei 115 °C erhitzt. Das Erhitzen der Eisen(II/III)-Lösung führte zu einer Trübung der Reaktionslösung, welches durch die dunkelgelbe Färbung in dem Schema angedeutet wird. Durch das Mischen der beiden Lösungen färbt sich die Lösung dunkelgrün-schwarz. Nach einer Reaktionszeit von 91 min zeigte die Reaktionslösung eine rot-schwarze Färbung. Für die zeitaufgelösten Messungen wurde zu verschiedenen Zeitintervallen (in grau gekennzeichnet auf der Zeitskala) Proben aus der Reaktionslösung genommen. Es wurde nach dem Mischen der beiden Vorläufer-Lösungen zu Beginn alle 6:30 min und nach ca. 51 min Reaktionszeit alle 10 min eine Probe genommen.

Diffraktogramm (schwarze Linie) können schwache Reflexe bei  $q = 5.7 \text{ nm}^{-1}$ ,  $22.6 \text{ nm}^{-1}$ ,  $24.6 \text{ nm}^{-1}$  und  $39.1 \text{ nm}^{-1}$  detektiert werden. Diese Reflexe können Akaganeit und GR-TREA zugeordnet werden (siehe Abschnitt 4.1.1 und 4.1.2). In Abbildung 4.19b sind für eine bessere Übersicht zusätzlich die untergrundkorrigierten Diffraktogramme dargestellt.

7 min nach der Zugabe von TREA zeigt die grün-schwarze Reaktionslösung die Reflexe bei  $q = 22.6 \text{ nm}^{-1}$ ,  $24.6 \text{ nm}^{-1}$  und  $39.1 \text{ nm}^{-1}$  im Diffraktogramm. Diese können GR-TREA ( $22.6 \text{ nm}^{-1}$ ,  $39.1 \text{ nm}^{-1}$ ) sowie Akaganeit oder Magnetit zugeordnet werden. Ab einer Reaktionszeit von 14 min nach der Zugabe von TREA tritt neben dem Reflex bei  $q = 24.6 \text{ nm}^{-1}$  auch ein sehr schwacher Reflex bei  $q = 42.3 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 10.9 \text{ Å}$ ) auf. Diese beiden Reflexe geben die Bildung von Magnetit an. Nach einer Reaktionszeit von 20 min kann zusätzlich der Reflex bei  $q = 38.8 \text{ nm}^{-1}$  detektiert werden, welcher ebenfalls Magnetit zugeordnet werden kann. Die drei Reflexe nehmen mit zunehmender Reaktionszeit an Intensität zu und bleiben bis zu einer Reaktionszeit von 91 min vollständig erhalten. Der Reflex bei  $q = 42.3 \text{ nm}^{-1}$  verschiebt sich mit fortschreitender Reaktionszeit zu größeren  $q$ -Werten. Das deutet eine Oxidation der Magnetit-Struktur an.<sup>[295]</sup>

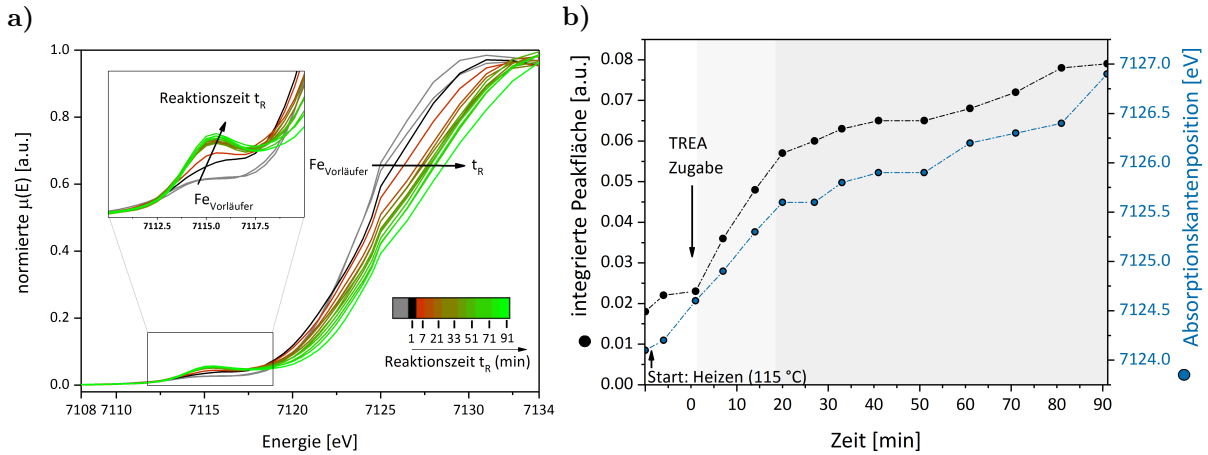
Dieser komplexe Reaktionsverlauf zeigt die Bildung von zwei Intermediaten (Akaganeit, GR-TREA) und die Bildung von teilweise oxidiertem Magnetit als Produkt. Um die intermediär gebildeten Strukturen besser zu charakterisieren, wurden zeitaufgelöste Raman-Untersuchungen durchgeführt.



**Abbildung 4.19:** a) Zeitaufgelöste Diffraktogramme der Reaktionsverfolgung für  $F = 0.5$ . Die Diffraktogramme für die Eisenvorläuferlösung und die erhitze Eisenvorläuferlösung sind in grau dargestellt. Das Diffraktogramm, welches direkt nach der Zugabe der TREA/Wasser-Lösung zur Eisenvorläuferlösung erhalten wird, ist in schwarz markiert. Der weitere Zeitverlauf von 7 min bis 91 min nach der TREA-Zugabe ist von rot nach hellgrün gekennzeichnet. Die wichtigsten Reflexlagen sind mit Strichen unter Angabe der zugehörigen Eisenspezies markiert (A - Akaganeit; GR - GR-TREA; M - Magnetit). Das Abknicken des Diffraktogramms bei  $q = 37.5 \text{ nm}^{-1}$  ist ein Artefakt vom Detektor. b) Darstellung ausgewählter Bereiche der untergrund-korrigierten Diffraktogramme für die erhitze Fe-Salz-Lösung und ausgewählter Reaktionszeiten nach der Zugabe von TREA. Der Farbverlauf entspricht dem aus Abbildung a).

Die Ramanspektren im Verlauf sowie der Vergleich zum TREA-Wasser-Gemisch sind in Abbildung A.7a im Anhang gezeigt. Das Ramanspektrum der Eisenvorläufer-Lösung zeigt keine Signale im Ramanspektrum bis auf den typischen Untergrund für Wasser. Im Gegensatz zum Ramanspektrum der reinen  $\text{FeCl}_3$ -Lösung können keine Signale für  $\text{FeCl}_3$  detektiert werden. Das liegt wahrscheinlich an der herabgesetzten  $\text{Fe(III)}$ -Konzentration ( $F = 0.5$ ). Der Einfluss der Konzentration der  $\text{Fe(III)}$ -Ionen auf die Ramanspektren ist in Abbildung A.5c gezeigt. Beim Erhitzen der Lösung können schwache Signale bei  $315 \text{ cm}^{-1}$ ,  $395 \text{ cm}^{-1}$  und  $717 \text{ cm}^{-1}$  detektiert werden. Diese Signale können Akaganeit zugeordnet werden.<sup>[280]</sup> 1 min nach der Zugabe des Stabilisators (schwarze Linie) überwiegen die Signale von TREA.<sup>[296]</sup> Dies wurde bereits in Abschnitt 4.1.1 beschrieben. Es treten keine Banden für Akaganeit oder GR auf. Das kann auf die geringere Konzentration des Eisens im Vergleich zum TREA zurückgeführt werden. Es können auch keine Banden für Magnetit detektiert werden. Nach einer Reaktionszeit von 7 min nach der Mischung der beiden Ausgangslösungen tritt ein Signal bei  $671 \text{ cm}^{-1}$  auf. Dieses Signal ist cha-

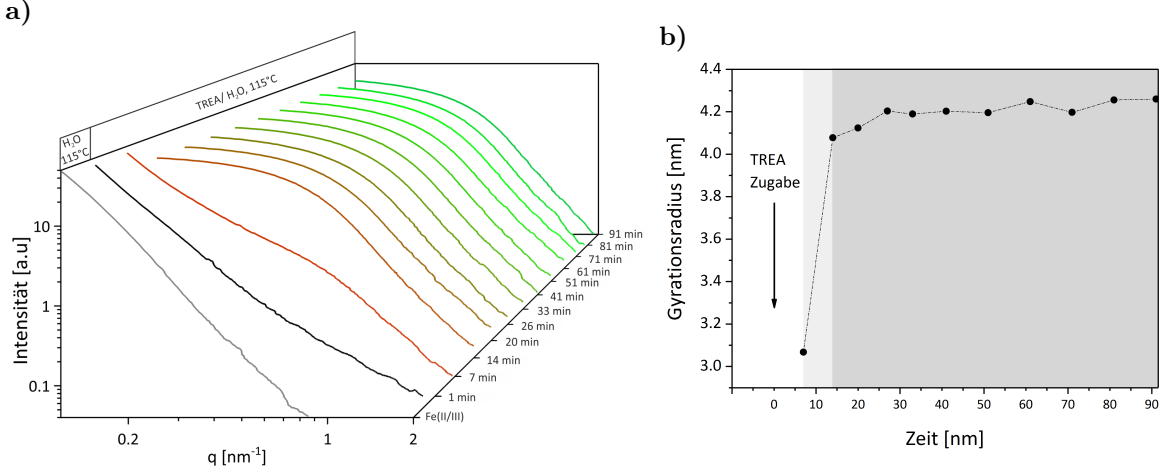
rakteristisch für die  $A_{1g}$ -Mode von Magnetit.<sup>[297–299]</sup> Das Signal bleibt bis zum Ende der Reaktion (71 min) erhalten. Maghemit würde ein Signal bei  $700\text{ cm}^{-1}$  zeigen, aufgrund des TREA-Untergrunds wäre dessen Detektion jedoch nicht möglich.<sup>[300]</sup> Diese Ergebnisse stützen die Aussagen aus den zeitaufgelösten WAXS-Verläufen und deuten auf die Bildung eines oxidierten Magnetits hin. Der Vorteil kombinierter zeitaufgelöster XANES- und SAXS-Untersuchungen sind die zusätzlichen Informationen über den Oxidationszustand der Eisenverbindungen sowie den Wachstum der Nanopartikel in Lösung.



**Abbildung 4.20:** a) Darstellung der zeitaufgelösten XANES-Daten (Fe K-Kante) als Funktion der Zeit für  $F = 0.5$ . Die Spektren für die Eisen Vorläufer-Lösung und die erhitzte Lösung sind als graue Linien gekennzeichnet. Das Spektrum, welches 1 min nach der TREA-Zugabe aufgenommen wurde, ist in schwarz gezeigt. Alle weiteren Spektren sind in einem Farbverlauf von rot (7 min) nach hellgrün (91 min) dargestellt. b) Darstellung der normierten integrierten Vorpeakfläche (schwarze Kreise) und der Absorptionskantenpositionen (blaue Kreise) der XANES-Daten in Abhängigkeit von der Zeit für  $F = 0.5$ . Der Pfeil bei  $t_R = 0$  stellt den Zeitpunkt der Zugabe der erhitzten TREA-Lösung zur Eisen Vorläufer-Lösung dar. Die grauen Hintergründe deuten eine Änderung im Reaktionsverlauf an.

Der Aufbau für die Kopplung des akustischen Levitators mit den kombinierten SAXS- und XANES-Untersuchungen ist in Abbildung 3.6 auf Seite 56 dargestellt. In Abbildung 4.20a ist der Verlauf der zeitaufgelösten XANES-Daten für die Reaktionslösung mit  $F = 0.5$  gezeigt. Eine vergrößerte Darstellung des Vorpeaks der XANES-Spektren ist zusätzlich gezeigt, um dessen Verlauf mit der Reaktionszeit deutlicher zu erkennen. Die Kantenpositionen der einzelnen XANES-Spektren sowie die integrierten Peakflächen unter dem Vorpeak sind in Abhängigkeit von der Reaktionszeit in Abbildung 4.20b gezeigt. Die XANES-Spektren der Eisen Vorläuferlösung bei Raumtemperatur und bei  $115^\circ\text{C}$  sind in Abbildung 4.20a in grau gezeigt. Die Absorptionskanten liegen bei  $7124.1\text{ eV}$

und 7124.2 eV und der Vorpeak ist sehr klein. Das bedeutet, dass beide Oxidationsstufen (Fe(II) und Fe(III)) nach dem Heizen in der Reaktionslösung vorliegen. Dieser Vorpeak kann dem quadrupolaren Übergang  $1s \rightarrow 3d$  und dem dipolaren Übergang  $3d-4p$ -Mixing zugeordnet werden und ist so gering aufgrund der centrosymmetrischen oktaedrischen Koordination des Fe(II) und Fe(III).<sup>[275]</sup> 1 min nach der Zugabe von TREA verschiebt sich die Absorptionskante minimal zu höheren Energien (7124.6 eV) und auch die Vorpeakfläche nimmt geringfügig zu (Abbildung 4.20a, schwarze Kurve). Innerhalb der nächsten 21 min verschiebt sich die Absorptionskante um 1 eV und die Vorpeakfläche nimmt um den Faktor 2.5 zu (hellgraue Fläche in Abbildung 4.20b). Mit fortschreitender Reaktionszeit wird die Absorptionskante weiter zu höheren Energien verschoben und erreicht das Maximum nach einer Reaktionszeit von 91 min mit 7126.9 eV (Abbildung 4.20a, hellgrüne Kurve). Die Vorpeakfläche nimmt auch weiterhin zu und die Fläche ist zum Ende der Reaktion maximal (Faktor 3.5 seit der Zugabe von TREA). Generell ist der Anstieg der beiden Kurven in den ersten 21 min der Reaktionszeit steiler als in der Reaktionszeit von 21 und 91 min. Die Absorptionskante sowie die Peakflächen der Vorpeaks zeigen ein ähnliches Verhalten. Somit lassen sich ausgehend von den XANES-Daten drei Phasen für den Reaktionsmechanismus bestimmen: (i) Bis zu einer Minute Reaktionszeit nach der TREA-Zugabe kann nur eine minimale Veränderung der Oxidationsstufe und Vorpeakfläche beobachtet werden. Das spricht dafür, dass das Fe(II)-Fe(III)-Verhältnis (1:1) konstant bleibt. (ii) Bis zu einer Reaktionszeit von 21 min nach der TREA-Zugabe treten starke Veränderungen in der Oxidationsstufe und Vorpeakfläche auf. Der Fe(III)-Anteil nimmt zu und starke strukturelle Veränderungen der Fe-Koordination treten auf, von einer oktaedrischen Koordination hin zu einer teilweise tetraedrischen Koordination. (iii) Ab einer Reaktionszeit von 21 min ist die Veränderung der Oxidationsstufe und Vorpeakfläche graduell. Der Fe(III)-Anteil nimmt weiter zu, jedoch nicht so stark wie zuvor. Eine rein tetraedrische Koordination der Eisenionen wäre durch einen intensiven Vorpeak gekennzeichnet und konnte nicht beobachtet werden.<sup>[301]</sup> Die meisten Eisenoxide sind oktaedrisch koordiniert, was zu einem kleinen Vorpeak führt. Nur Magnetit und Maghemit besitzen zusätzlich zu den oktaedrisch koordinierten Fe-Ionen auch tetraedrisch koordiniertes Fe. Die XANES-Untersuchungen bestätigen die Bildung von Magnetit.



**Abbildung 4.21:** a) Darstellung der SAXS-Daten als Funktion der Zeit für  $F = 0.5$ . Die Streukurve der erhitzten Eisenvorläuferlösung ist in grau markiert und die 1 min nach der Zugabe der TREA-Lösung ist in schwarz markiert. Alle weiteren SAXS-Daten sind in einem Farbverlauf von rot (7 min) nach hellgrün (91 min) dargestellt. b) Angabe der Gyrationradien als Funktion der Zeit für  $F = 0.5$ . Bis zu einer Reaktionszeit von 7 min war keine Auswertung eines Radius möglich. Der Pfeil bei  $t_R = 0$  stellt den Zeitpunkt der Zugabe der erhitzten TREA-Lösung zur Eisenvorläufer-Lösung dar. Die hell- und dunkelgrau schattierten Hintergründe zeigen verschiedene Stadien der Reaktion.

Der Verlauf der zugehörigen zeitaufgelösten SAXS-Daten bei 7 keV ist in Abbildung 4.21a gezeigt. Die wässrige Eisensalzlösung zeigt keinen Streubeitrag, da in der Lösung nur Eisenkomplexe vorliegen (nicht dargestellt). Die Streukurve für die erhitzte Eisenvorläuferlösung zeigt einen starken Anstieg bei kleinen  $q$ -Werten (graue Linie). Dies zeigt die Bildung von großen Partikeln oder Aggregaten oberhalb des detektierbaren Bereichs des SAXS-Experiments an ( $\approx 40$  nm). Diese Beobachtung geht mit der Trübung der Reaktionslösung und der Bildung des Akaganeits einher (Abbildung A.2c). Die Streukurve, welche 1 min nach der Zugabe von TREA erhalten wird, zeigt ebenfalls einen hohen Streubeitrag im niedrigen  $q$ -Bereich (Abbildung 4.21a, schwarze Linie). Auch hier können keine Nanopartikel detektiert werden. Nach einer Reaktionszeit von 7 min tritt neben dem Streubeitrag bei kleinen  $q$ -Werten auch ein Intensitätsabfall im großen  $q$ -Bereich auf. Dieser deutet die Bildung von Nanopartikeln an. Die Streukurve wurde mit einem unified fit-Modell gefittet, unter der Annahme, dass es sich um sphärische Partikel handelt. Die Information über die Bildung sphärischer Partikel konnte aus TEM-Aufnahmen erhalten werden (siehe Abbildung A.8). Der Gyrationradius beträgt 3.0 nm (siehe Abbildung 4.21b). Zu diesem Zeitpunkt liegen kleine Partikel und große Partikel gleichzeitig vor. Zusätzliche SAED-Daten der aufgearbeiteten Nanopartikel unterstützen die Bildung einer Eisenoxidphase mit einer Spinellstruktur (Magne-

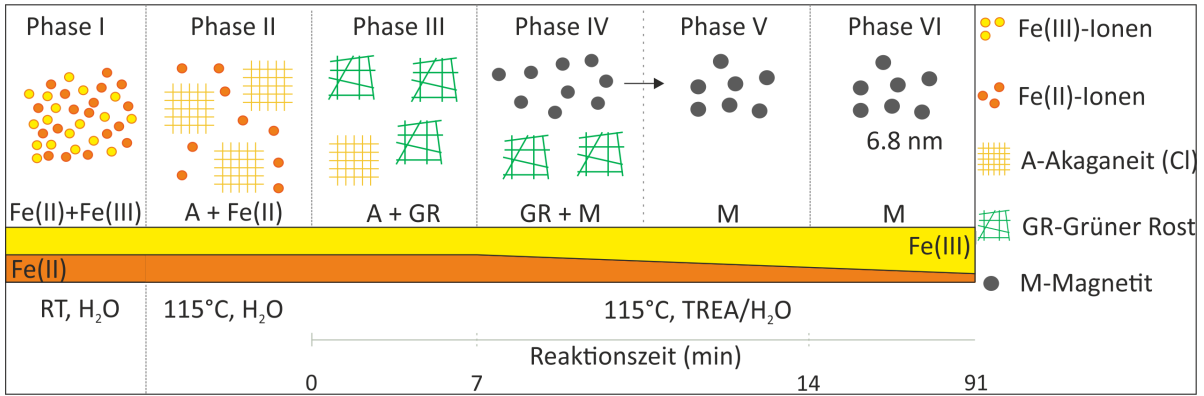
tit/Maghemit) (siehe Abbildung A.8 im Anhang). Die großen Partikel könnten für die GR-TREA-Verbindung stehen, da aus den WAXS-Untersuchungen folgt, dass diese zu diesem Zeitpunkt vorliegen. SAXS-Messungen an GR-Verbindungen wurden in Lösung bisher nicht publiziert. Nach einer Reaktionszeit von 14 min erreicht die Streukurve ein Plateau im kleinen  $q$ -Bereich (Abbildung 4.21a). Das zeigt das Auflösen der vorherigen großen Partikel hin. Gleichzeitig verschiebt sich der zuvor erwähnte Intensitätsabfall der Streukurve zu kleineren  $q$ -Werten (links) und deutet ein Wachstum der Nanopartikel an (Abbildung 4.21b, hellgrauer Bereich). Der ermittelte Gyrationradius für die Partikel ist 4.1 nm. Mit fortschreitender Reaktionszeit treten keine signifikanten Änderungen der Streukurven der Nanopartikel ein. Das Plateau im niedrigen  $q$ -Bereich zeigt, dass es zu keiner Aggregatbildung zum Ende der Reaktion kam. Der Porod-Abfall der Streukurve im großen  $q$ -Bereich ist gleich  $q^{-4}$  und deutet auf eine weiche Oberfläche der Nanopartikel hin. Die Streukurve wurde mit einem unified fit Modell gefittet, unter der Annahme, dass es sich um sphärische Partikel handelt (siehe Abbildung A.9). Diese Information wurde bereits aus den TEM-Aufnahmen erhalten. Die Auswertung der SAXS-Daten zeigt einen Gyrationradius von 4.2 nm, welches einem Partikeldurchmesser ( $D_P$ ) von 10.8 nm entspricht. Die Unterschiede in den Durchmessern der SAXS- und TEM-Aufnahmen können mit der Polydispersität des Systems erklärt werden.

Zeitaufgelöste SAXS-Untersuchungen wurden auch bei 12.4 keV durchgeführt, um eine bessere Zeitauflösung von 3 min zu erhalten sowie die Luftstreuung in den SAXS-Daten zu verringern. Jedoch war bei dieser Energie keine Kopplung mit XANES-Untersuchungen möglich. Die erhaltenen SAXS-Daten sowie die berechneten Gyrationradien sind im Anhang in Abbildung A.10a gezeigt. Die erhaltenen Ergebnisse der 12 keV-Messungen bestätigen die Ergebnisse der 7 keV-Messungen und zeigen bereits eine Bildung von Nanopartikeln nach 4 min mit einem Gyrationradius von 1.6 nm.

Aus den erhaltenen Daten für  $F = 0.5$  kann ein Reaktionsmechanismus mit sechs Phasen beschrieben werden (siehe Abbildung 4.22). In der ersten Phase liegen beide Eisenvorläufer als Eisenkomplexe vor. Dies konnte durch SAXS-, WAXS- und XANES-Untersuchungen gezeigt werden.

In Phase II wird die Reaktionslösung erhitzt und ein Teil der Fe(III)-Ionen bildet das Eisenoxidhydroxid Akaganeit und die Fe(II)-Ionen und möglicherweise auch die restlichen Fe(III)-Ionen liegen weiterhin als Eisenkomplexe vor. Die Bildung von Akaganeit-Nanopartikeln erfolgt über Kondensationsreaktionen und konnte über WAXS-, SAXS- und Raman-Messungen bestätigt werden.<sup>[24,42,302]</sup> Das Vorhandensein von Fe(II)-Ionen wird durch die ähnlichen Lagen der Absorptionskanten für die Eisenvorläufer-Lösung





**Abbildung 4.22:** Möglicher Mechanismus für  $F = 0.5$  in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen. Die gelösten Fe(II)- und Fe(III)-Ionen sind als orange und gelbe Kugeln dargestellt. Die Bildung von Akaganeit ist mit gelben Gittern und die Bildung von GR-TREA ist mit grünen ungeordneten Gittern gekennzeichnet. Die Magnetit-Nanopartikel sind als schwarze Kugeln gezeigt. Zwischen Phase IV und Phase V findet ein Wachstum der Nanopartikel statt (schwarzer Pfeil).

und der erhitzten Lösung in den XANES-Daten gezeigt.

Mit der Zugabe von TREA zur Reaktionslösung bei 115 °C beginnt Phase III. Eine GR-(II/III)TREA-Verbindung und möglicherweise Akaganeit können über WAXS-Untersuchungen detektiert werden. Das Fehlen des Ramansignals bei  $669\text{ cm}^{-1}$  zeigt, dass noch kein Magnetit gebildet wird. Akaganeit wird durch den hohen pH-Wert und das Vorhandensein der Fe(II)-Ionen in Lösung bzw. der GR-TREA-Verbindung aufgelöst. Es kann nicht nur der pH-Wert entscheidend sein, sonst wäre bei der Reaktion von  $F = 1$  kein Akaganeit am Ende der Reaktion detektiertbar (Abschnitt 4.1.1).<sup>[303]</sup>

In Phase IV werden erstmals Magnetit-Nanopartikel gebildet. SAXS-, WAXS- und Raman-Daten bestätigen das. Die Transformation von GR zu Magnetit wird über einen Auflösungs-/ Rekrystallisationsmechanismus beschrieben, wenn NaOH als Base verwendet wird.<sup>[59,76]</sup> Die Bildung von Magnetit oder Maghemit-Nanopartikeln im wässrigen Medium ist sehr schnell und somit schwer zu detektieren.<sup>[268]</sup> Zusätzlich bildet sich Magnetit/Maghemit immer über eine Zwischenstufe ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , Ferrihydrit, GR).<sup>[10,101]</sup> Eine Bildung von  $\text{FeOH}_2$  kann nicht ausgeschlossen werden. Aus den SAXS-Daten geht hervor, dass immer noch größere Partikel neben den Magnetit-Nanopartikeln vorliegen. Vermutlich handelt es sich um die GR-TREA-Verbindung, da auch ein Reflex für die GR-TREA-Verbindung in den WAXS-Untersuchungen zu erkennen ist.

In Phase V können nur noch Nanopartikel detektiert werden. Weiterhin ist ein Wachstum der Nanopartikel von  $R_G = 1.6\text{ nm}$  auf  $4.2\text{ nm}$  zu beobachten. SAXS-Messungen als auch TEM-Aufnahmen zeigen das. Bisher sind keine Wachstumsmechanismen von Eisenoxid-



Nanopartikeln unter Einsatz von TREA als Base bekannt. Die bisher beschriebenen Bildungsmechanismen für kristallines Magnetit/Maghemit wurden oft unter Zutropfen von Base beschrieben, um eine Reduzierung der Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen.<sup>[104]</sup> Eine Ableitung eines Wachstumsmechanismus aus den erhaltenen Daten ist kompliziert, da nur wenige Datenpunkte das Wachstum zeigen. Untersuchungen mit einer höheren Zeitauflösung würden einen tieferen Einblick in das Wachstum geben.

In Phase VI zeigen die XANES-Messungen eine Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) an. Das Signal für Magnetit in den Raman-Messungen bleibt bis zu einer Reaktionszeit von 71 min erhalten. Es ist möglich, dass in Phase VI eine Oxidation des Magnetits erfolgt und ein nicht-stöchiometrisches Magnetit gebildet wird. Eine vollständige Oxidation zum Maghemit kann nicht ausgeschlossen werden.

In dieser Arbeit wurden erstmals mechanistische Untersuchungen zur Bildung von Magnetit-Nanopartikeln unter Einsatz von TREA als Base und Stabilisator durchgeführt. Ein Mechanismus, basierend auf den unterschiedlichen analytischen Methoden, konnte beschrieben werden. Der Einfluss des Akaganeits auf die Bildung der Magnetit-Nanopartikel ist bisher nicht bekannt. Aus diesem Grund wird im nächsten Abschnitt die Zugabe einer wässrigen HCl-Lösung zum System beschrieben und der Reaktionsmechanismus diskutiert.

### **Mechanistische Untersuchungen ( $F = 0.5$ und HCl)**

Im Abschnitt zuvor wurde die Synthese und der Bildungsmechanismus von Magnetit-Nanopartikeln beschrieben. Aus den mechanistischen Untersuchungen geht hervor, dass Akaganeit als Zwischenstufe gebildet wird. In diesem Abschnitt wird der Einsatz wässriger HCl-Lösungen untersucht, um die Bildung von Akaganeit zu Beginn der Reaktion zu unterbinden und eine mögliche Änderung im Bildungsmechanismus zu untersuchen. Zu Beginn des Abschnitts erfolgt die Beschreibung der zeitaufgelösten WAXS-Daten, gefolgt von den Raman-Untersuchungen. Im Anschluss werden die kombinierten SAXS- und XANES-Daten vorgestellt, bevor alle Untersuchungen zusammengefasst werden. Der Vergleich zum Experiment ohne die Zugabe von wässriger HCl-Lösung erfolgt gleich bei der Darstellung der Daten.

Es wurden drei verschiedene HCl-Konzentrationen für die WAXS-Untersuchungen verwendet. Hierbei bezieht sich die Konzentration auf die Eisenvorläuferlösung mit einem Volumen von 4 mL. Die HCl-Konzentrationen sind 0.25, 0.15 und 0.125 mol/L. Das Verhältnis mit  $F = 0.5$  sowie die Gesamteisenkonzentration der beiden Eisenchlorid-Salze wurde im Vergleich zum vorherigen Versuch konstant gehalten. Wie zuvor beschrieben, wird die Eisenvorläuferlösung getrennt von einer 5.5 M wässrigen TREA-Lösung

für 10 min bei 115 °C erhitzt. Nach der Zugabe der TREA-Wasser-Lösung werden die Reaktionslösungen nach einer Reaktionszeit von 1 min bis 91 min bei 115 °C zeitaufgelöst untersucht. Die finalen Reaktionslösungen sind schwarz-rote Suspensionen.

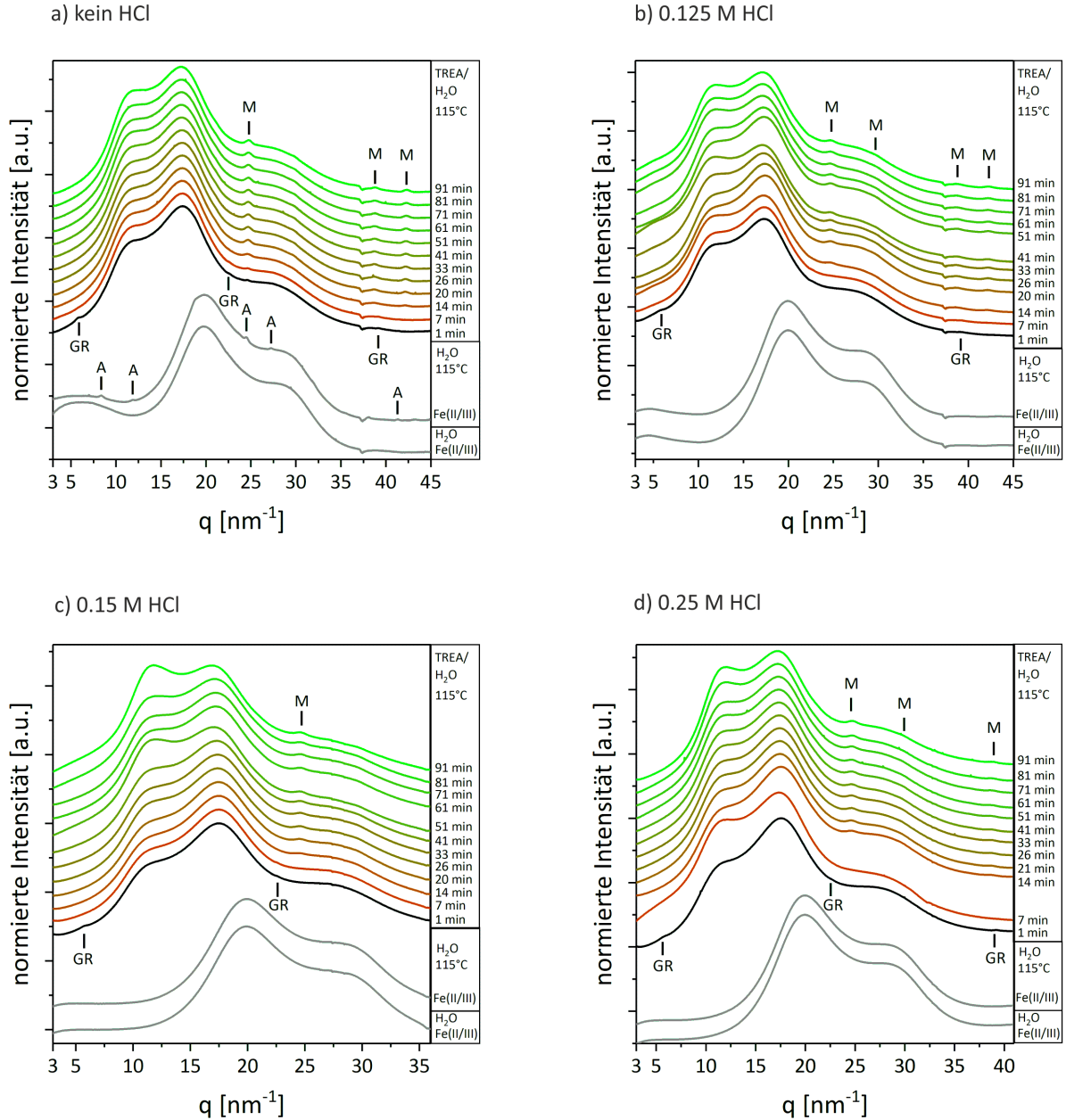
In Abbildung 4.23 sind die zeitaufgelösten WAXS-Untersuchungen für die Reaktion  $F = 0.5$  ohne HCl-Zugabe sowie für die drei verschiedenen Konzentrationen 0.25 mol/L, 0.15 mol/L und 0.125 mol/L dargestellt. Eine Darstellung sechs ausgewählter Zeitpunkte der Reaktion ist in Abbildung 4.24 gezeigt. Zu Beginn aller Reaktionen (untere graue Linien), wird nur der Streubeitrag des Wassers sowie der Eisenvorläuferlösung detektiert. Beim Erhitzen der Lösungen auf 115 °C wird die Lösung ohne HCl-Zugabe trüb und schwache Reflexe bei  $q = 8.3 \text{ nm}^{-1}$ ,  $11.7 \text{ nm}^{-1}$ ,  $24.6 \text{ nm}^{-1}$ ,  $27.3 \text{ nm}^{-1}$ ,  $32.1 \text{ nm}^{-1}$ ,  $38.1 \text{ nm}^{-1}$  und  $41.4 \text{ nm}^{-1}$  treten im Diffraktogramm a) auf. Diese können Akaganeit (A) zugeordnet werden, wie bereits in Abschnitt 4.1.1 beschrieben. In allen anderen Experimenten in Abbildungen b-d) können zu diesem Zeitpunkt keine Reflexe detektiert werden. Durch die Zugabe der wässrigen HCl-Lösung, unabhängig von der Konzentration, bildet sich kein Akaganeit.

Wird die TREA-Lösung zur Eisenvorläuferlösung gegeben, erfolgt in allen Fällen eine sofortige grün-schwarz Trübung (siehe Anhang A.11a). Das Diffraktogramm 1 min nach der Zugabe ist in schwarz markiert. Schwache, charakteristische Reflexe für GR-TREA werden in allen Versuchen detektiert, wie bereits in den Abschnitten 4.1.3 und 4.1.2 beschrieben wurde. Nur im Diffraktogramm für den Versuch ohne HCl-Zugabe kann noch ein Reflex ( $q = 24.6 \text{ nm}^{-1}$ ) für Akaganeit detektiert werden.

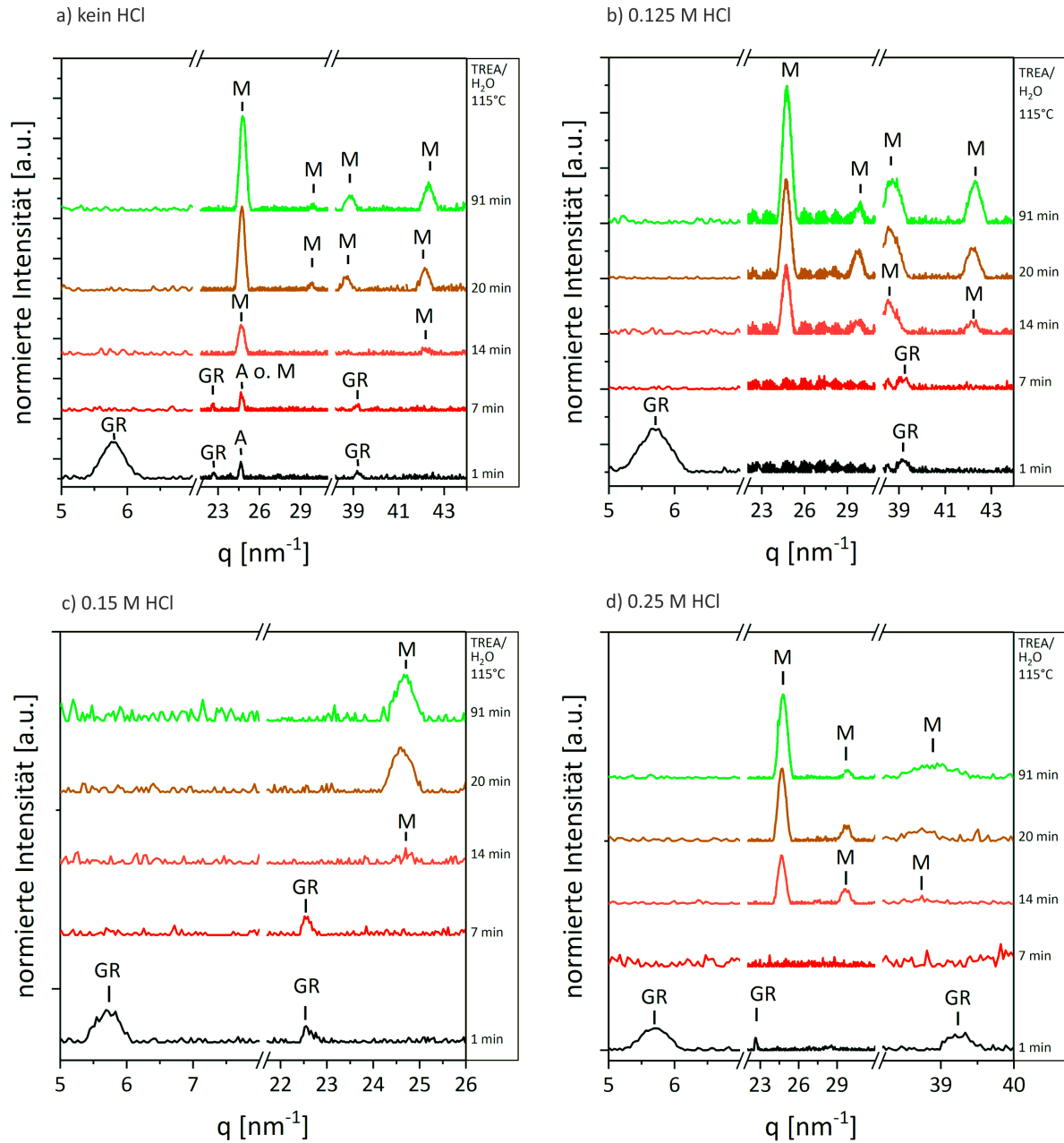
7 min nach der Zugabe von TREA sind die Reaktionslösungen schwarz-rot und für die Probe mit einer HCl-Konzentration mit 0.15 mol/L und 0.125 mol/L ist ein schwacher Reflex bei  $q = 22.6 \text{ nm}^{-1}$  erkennbar. Dieser kann GR-TREA zugeordnet werden. Für die Probe mit der HCl-Konzentration 0.25 M kann dieser Reflex nicht detektiert werden. Nur das Diffraktogramm für die Probe ohne HCl-Zugabe zeigt neben den GR-Reflexen auch einen Reflex bei  $q = 24.6 \text{ nm}^{-1}$  (Magnetit).

Ab einer Reaktionszeit von 14 min nach der Zugabe von TREA treten in allen Diffraktogrammen charakteristische Reflexe für Magnetit ( $q = 24.6 \text{ nm}^{-1}$ ,  $q = 29.7 \text{ nm}^{-1}$ ,  $q = 38.8 \text{ nm}^{-1}$  und  $q = 42.3 \text{ nm}^{-1}$ ) auf. Der Reflex bei  $q = 24.6 \text{ nm}^{-1}$  ist der Reflex mit der höchsten Intensität für alle Proben. Die Reflexe nehmen mit fortschreitender Reaktionszeit an Intensität zu und bleiben bis zu einer Reaktionszeit von 91 min vollständig erhalten. Der Reflex bei  $q = 42.3 \text{ nm}^{-1}$  zeigt in allen Versuchen nach einer Reaktionszeit von 20 min und 91 min jeweils eine geringe Verschiebung zu größeren  $q$ -Werten. Das deutet die teilweise Oxidation des Magnetits an.<sup>[295]</sup>

Die zeitaufgelösten Versuche zeigen, dass die eingesetzten HCl-Konzentrationen die Bil-



**Abbildung 4.23:** Zeitaufgelöste Diffraktogramme der Reaktionsverfolgung für  $F = 0.5$  a) ohne HCl-Zugabe, b) mit 0.125 M HCl, c) mit 0.15 M HCl und d) mit 0.25 M HCl. Die Diffraktogramme für die Eisenvorläuferlösung und die erhitzte Eisenvorläuferlösung sind in grau dargestellt. Das Diffraktogramm, welches direkt nach der Zugabe der TREA/Wasser-Lösung zur Eisenvorläuferlösung erhalten wird, ist in schwarz markiert. Der weitere Zeitverlauf von 7 min bis 91 min nach der TREA-Zugabe ist von rot nach hellgrün gekennzeichnet. Die wichtigsten Reflexlagen sind mit Strichen unter Angabe der zugehörigen Eisenspezies markiert (A - Akaganeit; GR - GR-TREA; M - Magnetit). Das Abknicken des Diffraktogramms bei  $q = 37.5 \text{ nm}^{-1}$  ist ein Artefakt vom Detektor.

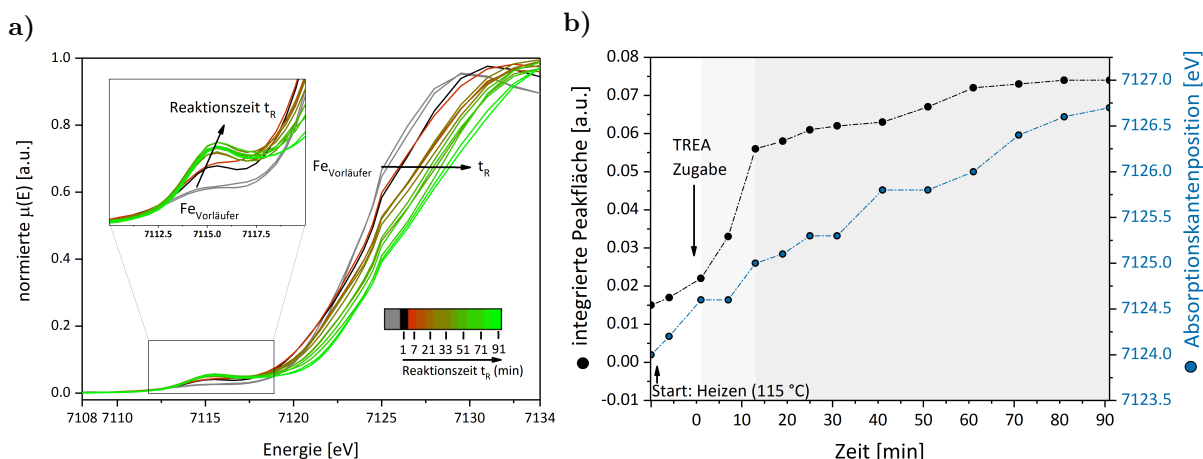


**Abbildung 4.24:** Ausgewählte Bereiche der zeitaufgelösten untergrundkorrigierten Diffraktogramme ab der Zugabe von TREA (schwarzes Diffraktogramm) für  $F = 0.5$  a) ohne HCl-Zugabe, b) mit 0.125 M HCl, c) mit 0.15 M HCl und d) mit 0.25 M HCl. Der weitere Zeitverlauf von 7 min bis 91 min nach der TREA-Zugabe ist von rot nach hellgrün gekennzeichnet. Die wichtigsten Reflexlagen sind mit Strichen unter Angabe der zugehörigen Eisenspezies markiert (A - Akaganeit; GR - GR-TREA; M - Magnetit).

dung von Akaganeit unterbinden. Aus vorherigen Arbeiten ist bekannt, dass der Zusatz von HCl die Bildung von Akaganeit bei geringen pH-Wert und erhöhten Temperaturen unterdrückt.<sup>[302,304]</sup> Aus den Experimenten mit HCl-Zusatz konnten noch weitere Erkenntnisse für den Reaktionsmechanismus gewonnen werden. i) Die Bildung von Akaganeit als Intermediat beeinflusst nicht die Bildung der Magnetit-Nanopartikel als Produkt. ii) Der Reflex bei  $q = 24.6 \text{ nm}^{-1}$  nach 7 min für das Experiment ohne HCl kann Akaganeit zugeordnet werden. iii) Die WAXS-Untersuchungen zeigen, dass der Reaktionsmechanismus unabhängig von der HCl-Konzentration ist. Aus diesem Grund wurden die weiteren zeitaufgelösten Untersuchungen des Reaktionsmechanismus an 0.25 M bzw. 0.125 M-Systemen durchgeführt. Zeitaufgelöste Raman-Untersuchungen einer 0.25 M HCl-Lösung geben einen weiteren strukturellen Einblick, wann die Bildung von Magnetit eintritt. Die erhaltenen zeitaufgelösten Ramanspektren der Reaktionslösungen im Vergleich zum TREA-Wasser-Gemisch sind in Abbildung A.7b dargestellt. Die Ramanspektren der Eisenvorläufer-lösung sowie der erhitzten Lösung zeigen neben dem typischen Untergrund für Wasser ein Signal bei  $320 \text{ cm}^{-1}$ . Es können keine Signale für Akaganeit detektiert werden. Dies steht im Gegensatz zur Probe ohne HCl-Zusatz (Abbildung A.7a). 1 min nach der Zugabe des TREA-Wasser-Gemisches (schwarze Linie) treten nur Signale für TREA auf.<sup>[296]</sup> Aufgrund der starken Präsenz der TREA-Signale im Ramanspektrum können keine Signale für Akaganeit oder GR detektiert werden (siehe Abschnitt 4.1.1). Das Signal für Magnetit wäre trotz der TREA-Banden detektierbar, jedoch tritt es zu diesem Zeitpunkt noch nicht auf (siehe Abschnitt 4.1.3). Ab einer Reaktionszeit von 7 min kann das Signal bei  $671 \text{ cm}^{-1}$  für Magnetit detektiert werden.<sup>[297–299]</sup> Die Bande bleibt konstant erhalten bis zu einer Reaktionszeit von 91 min.

Diese Ergebnisse zeigen, dass Magnetit bereits nach einer Reaktionszeit von 7 min gebildet wird. Aus den zeitaufgelösten WAXS-Verläufen konnte ein Signal erst nach 14 min Reaktionszeit detektiert werden. Die Ramanspektroskopie ermöglicht auch geringe Mengen zu detektieren. Im Vergleich zur Probe ohne HCl-Zugabe konnte mit diesen Untersuchungen gezeigt werden, dass Akaganeit nicht als Intermediat gebildet wird und die Bildung der Magnetit-Nanopartikel nach 7 min Reaktionszeit eintritt. Zeitaufgelöste XANES- und SAXS-Untersuchungen geben zusätzliche Informationen über den Oxidationszustand der vorliegenden Eisenpezies sowie den Reaktionsverlauf und Partikelwachstum der Magnetit-Nanopartikel in Lösung.

Die zeitaufgelösten XANES-Daten für die Reaktionslösung mit  $F = 0.5$  unter HCl-Zugabe (0.125 mol/L) sind in Abbildung 4.25a gezeigt. Der Vorpeak der XANES-Spektren wurde zusätzlich vergrößert dargestellt. Die ermittelten Absorptionskanten der einzel-



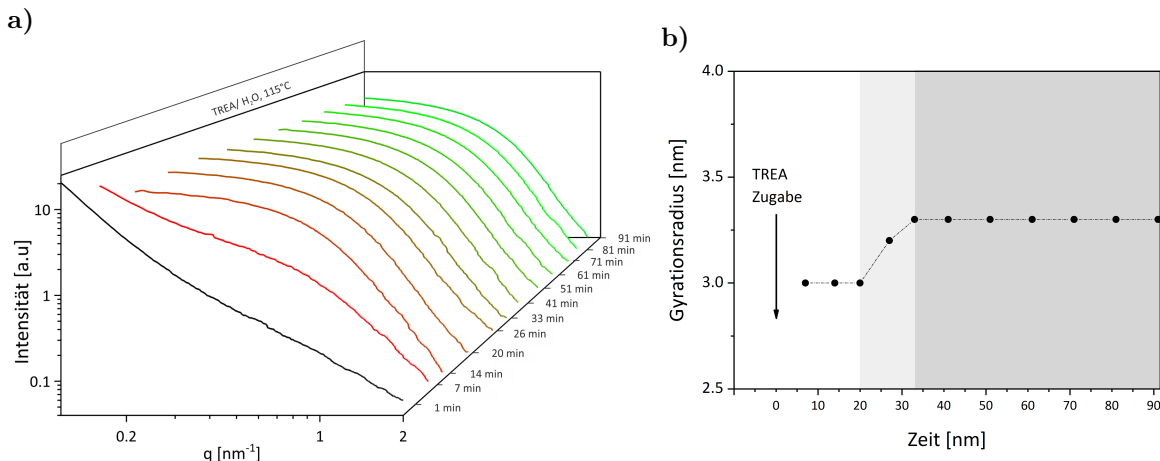
**Abbildung 4.25:** a) Darstellung der zeitaufgelösten XANES-Daten (Fe K-Kante) als Funktion der Zeit für  $F = 0.5$  und der HCl-Zugabe ( $0.125 \text{ mol/L}$ ). Die grauen Spektren zeigen die Eisenvorläufer-Lösung und die erhitzte Lösung. Das Spektrum, welches 1 min nach der TREA-Zugabe aufgenommen wurde, ist in schwarz dargestellt. Die folgenden Spektren sind in einem Farbverlauf von rot (7 min) nach hellgrün (91 min) gezeigt. b) Darstellung der normierten integrierten Vorpeak-Fläche (schwarze Kreise) und der Absorptionskantenpositionen (blaue Kreise) der XANES-Daten. Der Pfeil bei  $t_R = 0$  stellt den Zeitpunkt der Zugabe der erhitzten TREA-Lösung zur Eisenvorläufer-Lösung dar. Die grauen Hintergründe deuten eine Änderung im Reaktionsverlauf an.

nen XANES-Spektren sowie die integrierten Vorpeakflächen sind in Abhängigkeit von der Reaktionszeit in Abbildung 4.25b gezeigt. Die grau-markierten XANES-Spektren bilden die Eisenvorläuferlösung bei Raumtemperatur sowie bei  $115^\circ\text{C}$  ab. Die beiden Absorptionskanten liegen bei  $7124.0 \text{ eV}$  und  $7124.2 \text{ eV}$  und die Intensität des Vorpeaks ist sehr klein. Beide Oxidationsstufen (Fe(II) und Fe(III)) liegen sowohl vor als auch nach dem Heizen der Reaktionslösung ohne die Zugabe von HCl vor, wie bereits auch schon in Abschnitt 4.1.3 gezeigt. 1 min nach der Zugabe von TREA verschiebt sich die Absorptionskante minimal zu größeren Energien ( $7124.6 \text{ eV}$ ) und auch die Fläche unter dem Vorpeak nimmt geringfügig zu (Abbildung 4.25a, schwarze Kurve). Innerhalb der nächsten 14 min verschiebt sich die Absorptionskante weiter graduell zu höheren Energien. Die Vorpeakfläche nimmt in dieser Zeit um den Faktor 2.5 zu (hellgraue Fläche in Abbildung 4.25b). Die Zunahme der Vorpeakfläche geht mit der Veränderung der oktaedrischen Koordination der Fe-Spezies einher. Es scheint, dass die Veränderung, im Vergleich zur Reaktion ohne HCl (Faktor 2.5 nach 21 min), schneller erfolgt. Ein Grund dafür ist das Fehlen von Akaganeit als Intermediat. Die im Akaganeit gebundenen Fe(III)-Ionen müssen im Fall ohne die HCl-Zugabe zuerst freigesetzt werden, bevor diese in die Magnetit-Struktur eingebaut werden können. Mit fortschreitender Reak-

tionszeit nimmt die Verschiebung der Absorptionskante zu größeren Energien zu und ist maximal nach einer Reaktionszeit von 91 min mit 7126.7 eV (Abbildung 4.25a, hellgrünes Spektrum). Der Vorpeak nimmt auch weiterhin zu und die Fläche erreicht das Maximum zum Ende der Reaktion (Faktor 3.5 seit der Zugabe von TREA). Der Anstieg der Vorpeakfläche bis zur Reaktionszeit von 14 min nimmt stärker zu als zwischen der Reaktionszeit von 14 min und 91 min. Die Absorptionskante verschiebt sich gleichmäßig zu höheren Energien.

Aus den XANES-Daten lassen sich drei Phasen für den Reaktionsmechanismus beschreiben: (i) Bis zu einer Minute Reaktionszeit nach der TREA-Zugabe tritt nur eine minimale Veränderung der Oxidationsstufe und der Vorpeakfläche ein. Das bedeutet, dass das Fe(II)/Fe(III)-Verhältnis (1:1) konstant bleibt. (ii) Bis zu einer Reaktionszeit von 14 min nach der TREA-Zugabe treten starke Veränderungen in der Vorpeakfläche und eine minimale Veränderung in der Oxidationsstufe auf. Somit nimmt der Fe(III)-Anteil minimal zu und starke strukturelle Veränderungen der Fe-Koordination tritt ein, wie die Änderung einer oktaedrischen Koordination zu einer teilweise tetraedrischen Koordination. (iii) Ab einer Reaktionszeit von 14 min ist die Veränderung der Oxidationsstufe und Vorpeakfläche graduell. Das deutet auf eine weitere Zunahme des Fe(III)-Anteils hin. Wie bereits schon in Abschnitt 4.1.3 diskutiert, deuten die tetraedrische Koordination auf die Bildung von Magnetit hin. Die zeitaufgelösten XANES-Daten der Experimente mit HCl-Zugabe unterscheiden sich nur minimal von den Daten ohne die HCl-Zugabe. Folgend werden die parallel durchgeführten SAXS-Messungen vorgestellt, um das Partikelwachstum mit und ohne HCl-Zugabe zu vergleichen.

Die zeitaufgelösten SAXS-Daten für die HCl-Zugabe (0.125 mol/L) bei 7 keV sind in Abbildung 4.26a gezeigt. Die Eisensalzlösung sowie die erhitzte Eisensalzlösung zeigen keinen Streubeitrag (nicht dargestellt). In beiden Reaktionslösungen liegen ausschließlich Eisenkomplexe vor. Im Gegensatz zur Reaktion ohne HCl ist keine Bildung von Akaganeit zu erkennen. Die Streukurve, welche 1 min nach der Zugabe von TREA erhalten wird, zeigt einen starken Anstieg bei kleinen q-Werten (Abbildung 4.26a, schwarze Linie). Dieser Streubeitrag zeigt die Bildung von großen Partikeln oder Aggregaten oberhalb des detektierbaren Bereichs des SAXS-Experiments an. Vermutlich wird hier die Bildung der GR-TREA-Spezies detektiert. 7 min nach der Zugabe von TREA, tritt neben dem Streubeitrag bei kleinen q-Werten auch ein Intensitätsabfall im großen q-Bereich auf und zeigt die Bildung von Nanopartikeln an. Die erhaltenen Streukurven, welche Partikelbildung aufweisen, wurden mit einem unified fit-Modell gefittet, unter der Annahme, dass es sich um sphärische Partikel handelt. TEM-Aufnahmen dienten zur Kontrolle, dass sphärische Partikel gebildet wurden (Abbildung A.12). Es können kleine Partikel und große Partikel



**Abbildung 4.26:** a) Darstellung der SAXS-Daten als Funktion der Zeit für  $F = 0.5$  mit HCl-Zugabe (0.125 mol/L). Die Streukurve 1 min nach der Zugabe der TREA-Lösung ist in schwarz dargestellt. Alle weiteren SAXS-Daten sind in einem Farbverlauf von rot (7 min) nach hellgrün (91 min) dargestellt. b) Darstellung der Gyrationradien als Funktion der Zeit für  $F = 0.5$  mit HCl-Zugabe. Bis zu einer Reaktionszeit von 7 min war keine Auswertung eines Radius möglich. Der Pfeil bei  $t_R = 0$  stellt den Zeitpunkt der Zugabe der erhitzten TREA-Lösung zur Eisenvorläufer-Lösung dar. Die hell- und dunkelgrau schattierten Hintergründe geben verschiedene Stadien der Reaktion an.

gleichzeitig detektiert werden. Die großen Partikel können dem Intermediat GR-TREA zugeordnet werden. Nach einer Reaktionszeit von 14 min zeigt die Streukurve ein Plateau im kleinen  $q$ -Bereich (Abbildung 4.26a). Die vorherigen großen Partikel haben sich aufgelöst und ausschließlich kleine Nanopartikel mit einem Gyrationradius von 3.0 nm liegen vor. Ab einer Reaktionszeit von 20 min verschiebt sich der Intensitätsabfall der Streukurve minimal zu kleineren  $q$ -Werten (links). Die Partikel haben einen Gyrationradius von 3.3 nm. Diese Zunahme könnte als Wachstum der Nanopartikel betrachtet werden (Abbildung 4.26b, hellgrauer Hintergrund). Mit fortschreitender Reaktionszeit können keine signifikanten Änderungen der Streukurven detektiert werden. Der finale Gyrationradius für die Nanopartikel beträgt 3.3 nm. Es werden keine Aggregate oder Agglomerate gebildet. Der Durchmesser  $D_P$  der finalen Nanopartikel ist 8.5 nm. TEM-Aufnahmen der finalen Nanopartikel sind im Anhang in Abbildung A.13 dargestellt und zeigen Nanopartikel mit einem Durchmesser von  $5.7 \text{ nm} \pm 1.0 \text{ nm}$ . Der Unterschied in beiden Durchmessern kann durch die Polydispersität des Systems beschrieben werden. Der Vergleich dieses Partikeldurchmessers mit dem Versuch ohne HCl-Zugabe ( $6.8 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$ ) zeigt, dass die Nanopartikel ohne die Zugabe von HCl minimal größer sind.



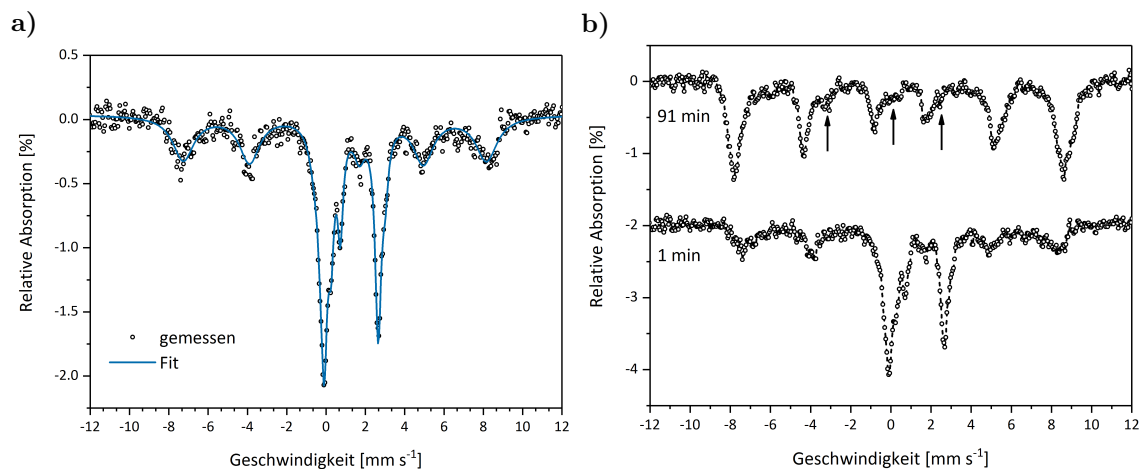
### Intermediat GR-TREA und Vergleich zu Fe(II)

Aus den bisherigen Untersuchungen geht hervor, dass direkt nach der Zugabe von TREA eine GR(II/III)-TREA-Verbindung entsteht. WAXS-Untersuchungen am wässrigen System zeigten, dass Reflexe bei  $q = 5.7 \text{ nm}^{-1}$ ,  $22.6 \text{ nm}^{-1}$ , und  $39.1 \text{ nm}^{-1}$  detektiert werden. Die Güte der Daten und die geringe Anzahl der Reflexe erlaubte keine strukturelle Aufklärung. Aus diesem Grund wurden zusätzlich Mößbauer-Messungen durchgeführt. Das erhaltene Spektrum ist in Abbildung 4.27a gezeigt. Das Spektrum zeigt mehrere Signale, da mehrere Eisenspezies vorliegen. Die Signale zwischen  $v = -2$  und  $v = 4$ , können wie schon in Abschnitt 4.1.2 beschrieben, GR-TREA zugeordnet werden. Für die GR-TREA-Spezies treten drei Dubletts  $D_1$ ,  $D_2$  und  $D_3$  auf.  $D_1$  und  $D_2$ , charakteristisch für die Fe(II)-Ionen in einer GR-I-Verbindung, weisen eine Isomerieverschiebung von  $\delta = 1.36 \text{ mm s}^{-1}$  und  $\delta = 1.28 \text{ mm s}^{-1}$  sowie eine große Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 3.30 \text{ mm s}^{-1}$  und  $\Delta E_Q = 2.75 \text{ mm s}^{-1}$  auf.<sup>[57]</sup>  $D_1$  steht für die Fe(II)-Ionen, die nicht von Anionen beeinflusst werden und  $D_2$  für die Fe(II)-Ionen, die von Anionen beeinflusst sind. Im Gegensatz dazu, werden die Fe(III)-Ionen mit dem Dublett  $D_3$  beschrieben, welches eine Isomerieverschiebung von  $\delta = 0.49 \text{ mm s}^{-1}$  und eine geringe Aufspaltung von  $\Delta E_Q = 0.46 \text{ mm s}^{-1}$  aufweist. Die Bestimmung des Fe(III)-Anteils innerhalb der Probe erfolgt über die Flächen der Dubletts. Der Fe(III)-Anteil beträgt 26% und liegt in dem typischen Bereich von 25 - 33% für GR-I-Verbindungen.<sup>[45,50,283-285]</sup> In Abschnitt 4.1.2 wurde schon ausführlich diskutiert, dass es sich um eine GR-Spezies mit einem geringen Fe(III)-Anteil handelt. In Tabelle 4.3 ist der Vergleich zur GR-TREA-Verbindung gezeigt, welche unter ausschließlichem Einsatz von Fe(II) erhalten wurde. Die Isomerieverschiebungen sowie die Quadrupolaufspaltungen sind ähnlich. Die leichten Differenzen der Probe F = 0.5 sind mit der zusätzlichen Detektion von Magnetit verbunden. Diese Untersuchungen unterstützen die Aussage der WAXS-Daten, dass sich eine GR-TREA-Verbindung als Intermediat bildet.

Zwischen Magnetit und Maghemit kann in den WAXS- und XANES-Untersuchungen schwer unterschieden werden. Zusätzliche Mößbauer-Untersuchungen an der finalen Reaktionslösung bei 13 K können Aufschluss über die gebildete Eisenspezies geben. Das Spektrum ist in Abbildung 4.27b gezeigt im Vergleich zum Spektrum der Probe nach einer Reaktionszeit von 1 min. Das Mößbauerspektrum nach 91 min zeigt die gleichen Signale wie nach 1 min Reaktionszeit, bis auf die Signale für GR-TREA ( $-2 \leq v \leq 4$ ). Aufgrund der besseren Auflösung sowie dem Fehlen der GR-TREA-Verbindung im Mößbauerspektrum der finalen Nanopartikel können zusätzliche Signale detektiert werden, welche mit einem Pfeil markiert sind. Diese können dem Fe(II)-Anteil der Magnetit-Struktur zugeordnet werden.<sup>[90]</sup> Somit kann die ausschließliche Bildung von Maghemit-

**Tabelle 4.3:** Vergleich der Mößbauerdaten für die GR-Spezies für  $F = 0$  (nur Fe(II)-Ionen) und  $F = 0.5$  mit HCl (Verhältnis Fe(II)/Fe(III)-Ionen = 1:1)  $\delta$  = Isomerieverschiebung;  $\Delta E_Q$  = Quadrupolaufspaltung; Fe(III)-Verhältnis ( $x = ([Fe(III)]/[Fe(II)] + [Fe(II)])$ );  $D_1$  = Dublett für oktaedrisch-kordinierte Fe(II)-Ionen, welche nicht von den Anionen beeinflusst sind;  $D_2$  = Dublett für oktaedrisch-kordinierte Fe(II)-Ionen, welche von den Anionen beeinflusst sind;  $D_3$  = Dublett für oktaedrisch-kordinierte Fe(III)-Ionen.

	TREA-GR F = 0 13 K			TREA-GR F = 0.5 + HCl 13 K		
	$D_1$	$D_2$	$D_3$	$D_1$	$D_2$	$D_3$
$\delta$ (mm s <sup>-1</sup> )	1.29	1.26	0.46	1.36	1.28	0.49
$\Delta E_Q$ (mm s <sup>-1</sup> )	3.05	2.77	0.44	3.30	2.75	0.47
Fläche %	69	26	6	14	60	26
x		0.06			0.26	



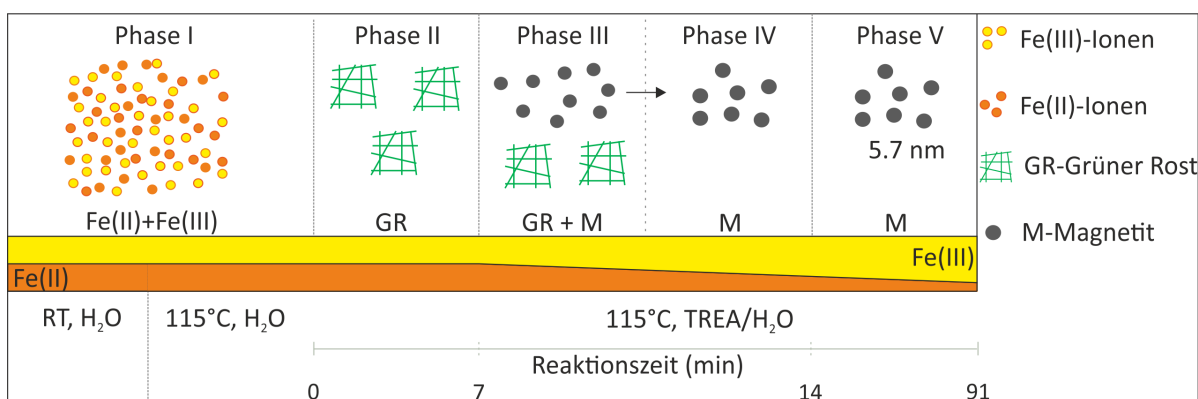
**Abbildung 4.27:** a) Darstellung des Mößbauer-Spektrums für die Reaktionslösung 1 min nach der TREA-Zugabe bei 115 °C für  $F = 0.5$  unter Zugabe einer HCl-Lösung (Fe(II)/Fe(III)-Konzentration = 1.55 mol/L, schwarze offene Kreise) und dem bestmöglichen Fit (blaue Linie). b) Darstellung der Mößbauer-Spektren für die Reaktionslösung nach 1 min und 91 min bei 115 °C für eine Fe(II)/Fe(III)-Konzentration = 1.55 M. Die Pfeile markieren den Beitrag der Fe(II)-Ionen.

Nanopartikeln (vollständig oxidiertes Magnetit) ausgeschlossen werden.<sup>[90,280,294]</sup> Jedoch ist eine Unterscheidung zwischen nicht-stöchiometrischem (teilweise oxidiertem) Magnetit und Magnetit sowie einer Mischung von Magnetit und Maghemit nicht möglich.<sup>[90]</sup> Zusammenfassend lässt sich aus den bisherigen Untersuchungen für  $F = 0.5$  und der Zugabe einer HCl-Lösung ein Reaktionsmechanismus mit fünf Phasen beschreiben, welcher in Abbildung 4.28 gezeigt ist. In der ersten Phase liegen die beiden Eisenvorläufer als Eisenkomplexe vor. Das trifft für die Reaktionslösung bei Raumtemperatur als auch beim Erhitzen der Lösung zu und konnte mit SAXS, WAXS, Raman-Spektroskopie und XANES bestätigt werden. Die Bildung von Akaganeit konnte durch die Zugabe von HCl unterdrückt werden. Das ist bereits aus der Literatur bekannt, wurde jedoch noch nicht für die Synthese von Magnetit-Nanopartikel beschrieben.<sup>[304,305]</sup> Phase II beginnt mit der Zugabe von TREA zur Reaktionslösung bei 115 °C. GR-TREA konnte über sowohl über WAXS-Untersuchungen als auch über Mößbauer-Spektroskopie als Intermediat detektiert werden. Das Raman-Spektrum zeigt zu diesem Zeitpunkt kein Signal für Magnetit ( $669\text{ cm}^{-1}$ ). Im Mößbauerspektrum sind zu diesem Zeitpunkt schon schwache Signale für Magnetit sichtbar. Für die Mößbauerdaten wurde eine 10-fach höhere Konzentration eingesetzt im Vergleich zu den anderen Methoden. Das könnte die frühe Bildung von Magnetit erklären.

7 min nach der Zugabe von TREA werden erstmals Magnetit-Nanopartikel über SAXS, WAXS und Raman-Spektroskopie detektiert (Phase III). Wie zuvor in Abschnitt 4.1.3 beschrieben, erfolgt die Bildung von Magnetit ausgehend von GR über einen Auflösungs-/ Rekristallisationsmechanismus. Neben den Magnetit-Nanopartikeln ( $R_G = 3.0\text{ nm}$ ) liegen noch größere Partikel vor. Vermutlich handelt es sich um die GR-TREA-Verbindung, obwohl kein Signal in den WAXS-Untersuchungen zu sehen ist.

In Phase IV liegen keine großen Partikel vor. Es können nur noch Nanopartikel mit einem Gyrationradius von  $R_G = 3.2\text{ nm}$  detektiert werden. Ein mögliches Wachstum von einem Gyrationradius von  $3.0\text{ nm}$  auf  $3.3\text{ nm}$  ist nicht auszuschließen. Im Vergleich zu den Versuchen ohne HCl ist das Wachstum der Nanopartikel geringer. Das kann durch die erhöhte Ionenstärke durch die Zugabe der HCl begründet werden. Die Triebkraft für den Auflösungs-/ Rekristallisationsmechanismus beim Wachstum beruht auf der Oberflächenspannung.<sup>[98]</sup> Die zusätzlichen Chlorid-Ionen in der Lösung verringern die Oberflächenspannung und somit das Wachstum im Vergleich zum Versuch ohne HCl.<sup>[99]</sup>

In der finalen Phase V deuten die zunehmende Oxidation der Reaktionslösung mit der Reaktionszeit (XANES), das Ramansignal bei  $669\text{ cm}^{-1}$  sowie die Ergebnisse der Mößbaueruntersuchung auf ein teilweise oxidiertes Magnetit als finales Produkt hin. Der finale Gyrationradius ( $R_G = 3.3\text{ nm}$ ) ist kleiner im Vergleich zu den Versuchen ohne



**Abbildung 4.28:** Möglicher Mechanismus für  $F = 0.5$  unter der Zugabe einer HCl-Lösung in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen. Die gelösten Fe(II)- und Fe(III)-Ionen sind als orange und gelbe Kugeln dargestellt. Die Bildung von GR-TREA ist mit grünen ungeordneten Gittern gekennzeichnet. Die Magnetit-Nanopartikel sind als schwarze Kugeln gezeigt. Zwischen Phase III und Phase IV findet möglicherweise ein Wachstum der Nanopartikel statt, welches mit einem schwarzen Pfeil gekennzeichnet ist.

HCl. In diesem Abschnitt konnte gezeigt werden, dass der Einsatz von HCl die finale Partikelgröße verringert sowie den Reaktionsmechanismus vereinfacht, indem Akaganeit nicht als Intermediat gebildet wird.

#### 4.1.4 Zusammenfassung der stabilisator-gestützten Synthese

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass zeitaufgelöste Untersuchungen mit Hilfe eines akustischen Levitators an einem Eisenoxidsystem im wässrigen Medium möglich sind. Erstmals wurden an Eisenoxid-Systemen eine Kopplung von SAXS- und XANES-Messungen am levitierten Tropfen durchgeführt und Informationen über den Reaktionsmechanismus erhalten. Weitere Methoden wie WAXS, Raman-Spektroskopie, TEM und Mößbauer-Spektroskopie wurden verwendet, um die erhaltenen Daten der gekoppelten SAXS- und XANES-Untersuchungen zu unterstützen. TREA als Stabilisator und Base verlangsamte die verschiedenen Reaktionen und machte eine zeitaufgelöste Untersuchung möglich. TREA wurde für die Synthese von Eisenoxidnanopartikeln zuvor von nur wenigen Arbeitsgruppen genutzt.<sup>[120,121]</sup> In beiden Arbeiten wurden nur die Produkte charakterisiert und nur eine geringe Abwandlung der Syntheseparameter durchgeführt. Mit den hier gezeigten Experimenten wird erstmals ein möglicher Bildungsmechanismus für Magnetit-Nanopartikel unter Einsatz von TREA als Base beschrieben. Die Veränderung des Fe(III)/Fe(II)-Verhältnisses  $F$  führte zu weiteren zugänglichen Eisenoxidphasen.

In Abbildung 4.29 sind alle Reaktionsmechanismen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit für die Verhältnisse  $F = 0, 0.5, 1$  sowie die Zugabe einer HCl-Lösung für  $F =$

0.5 zusammengefasst. Aus der Übersicht geht hervor, dass, abhängig vom eingesetzten Eisenchlorid, unterschiedliche Produkte mit unterschiedlichen Eigenschaften entstehen. Diese Ergebnisse stimmen mit den aus der Literatur bekannten Ergebnissen überein, welche beim Einsatz von NaOH oder  $\text{NH}_3$  als Base auch unterschiedliche Produkte beim Verändern der Fe(II)/Fe(III)-Zusammensetzung zeigten.<sup>[59,74,88]</sup>

Dient nur Eisen(III)-chlorid als Vorläufer ( $F = 1$ ) können Akaganeit-Nanopartikel (Aka-TREA, A, rotes Gitter) als Produkt erhalten werden. Die Bildung von Akaganeit erfolgt über drei Phasen. Zu Beginn liegen in der ersten Phase die Fe(III)-Ionen als Eisenkomplexe vor. In Phase II (Erhitzen der Reaktionslösung) kristallisiert ein Teil der Fe(III)-Ionen als Akaganeit (Aka 1, A, gelbes Gitter) aus, welches Chlorid-Ionen in dessen Tunnelstruktur enthält. Die kurze Heizperiode ( $< 10$  min) ist der Grund für die unvollständige Kristallisation. Meist werden diese Reaktionen zwischen 2 - 48 h durchgeführt.<sup>[28]</sup> Andere Arbeiten zeigten aber auch, dass die Bildung von kristallinem Akaganeit innerhalb von 2 - 10 min in einem Temperaturbereich von 100 - 115 °C einsetzt.<sup>[306]</sup> Die Bildung von Akaganeit wird über Kondensationsreaktionen beschrieben.<sup>[24,42,302]</sup> In Phase III (nach der TREA-Zugabe) werden innerhalb von einer Minute die Chlorid-Ionen in der Tunnelstruktur des Akaganeits (Aka-TREA, A, rotes Gitter) durch  $\text{OH}^-$ -Ionen ausgetauscht. Der Austausch der Chlorid-Ionen erfolgte in der Literatur zuvor meist über mehrere Tage.<sup>[16,274]</sup> Die Zugabe von TREA ermöglicht eine schnellere Dechlorierung als bisher in der Literatur bekannt ist. Die Struktur von Aka-TREA war bis zum Ende der Reaktion und bei der Aufarbeitung stabil. Gleichzeitig können neben Aka-TREA auch mit TREA-komplexierte Fe(III)-Ionen über XANES-Messungen detektiert werden. Diese weisen keine kristalline Struktur auf. PDF-Untersuchungen könnten Informationen über diese Komplexe geben.

Eisen(II)chlorid als Vorläufer ( $F = 0$ ) führt zu einem Reaktionsmechanismus mit vier Phasen. In Phase I liegen nur Fe(II)-Ionen in der Reaktionslösung bei Raumtemperatur und bei 115 °C vor. Nach der Zugabe von TREA bildet sich eine Grüner-Rost-Verbindung (GR-TREA) mit einem sehr geringen Fe(III)-Anteil (6%) (GR, grüne ungeordnete Gitter). Aus der Literatur ist die Bildung von GR ausgehend von Fe(II)-Ionen über Eisen(II)-hydroxid bekannt.<sup>[138]</sup> Jedoch konnte  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  mit keiner Methode detektiert werden. Vermutlich ist die Bildung und Umwandlung so schnell, dass Versuche mit einer höheren Zeitauflösung Hinweise auf die Bildung von  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  geben würden. Somit kann eine mögliche Bildung von  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  nicht ausgeschlossen werden. In Phase III (8 min nach der Zugabe von TREA) wird GR-TREA instabil, die Oxidation der Fe(II)-Ionen nimmt zu und es bildet sich eine GR-TREA-Verbindung mit einem höheren Fe(III)-Anteil (GR, hellgrüne ungeordnete Gitter). In Phase IV wird die GR-

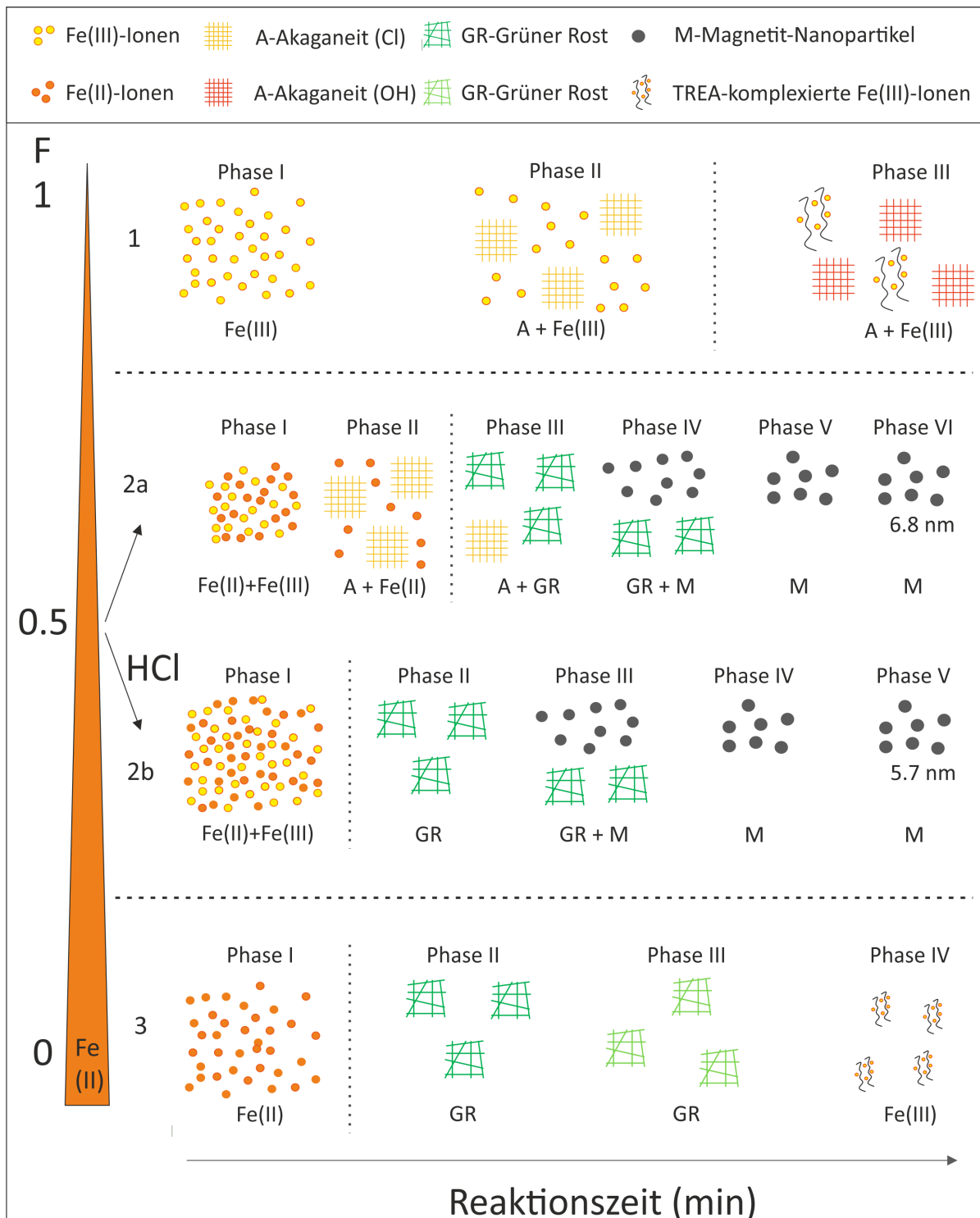
Struktur mit zunehmender Reaktionszeit und zunehmender Oxidation instabil und löst sich auf. Vermutlich bilden sich zum Ende der Reaktion TREA-komplexierte Fe(III)-Ionen, welche keine geordnete Struktur aufweisen. Die meisten Arbeiten geben Hinweise auf eine Umwandlung von GR in andere Eisenoxide oder Eisenhydroxide an.<sup>[307]</sup> Vermutlich komplexiert TREA die Fe(III)-Ionen so stark, dass keine Oxid/Hydroxid-Bildung eintritt. Diese Versuche geben einen wichtigen Hinweis auf die mögliche Detektion von GR-Verbindungen in Lösung über WAXS-Untersuchungen. Desweiteren konnte eine GR-TREA-Spezies erstmals in Lösung beobachtet und das zugehörige Diffraktogramm als Fingerprint bei der Aufklärung komplexerer Systeme wie der Mischung von Fe(II)- und Fe(III)-Salzen genutzt werden.

Die Mischung von  $\text{FeCl}_2$  und  $\text{FeCl}_3$  im molaren Verhältnis 1:1 ( $F = 0.5$ ) führte zur Bildung von Magnetit-Nanopartikeln. Es konnte ein möglicher Mechanismus von sechs Phasen aufgestellt werden. Bei Raumtemperatur liegen zu Beginn in Phase I die beiden Eisenvorläufer als Eisenkomplexe vor. Beim Erhitzen der Reaktionslösung (Phase II) bildet sich Akaganeit (Aka-1, A, gelbe Gitter) und Fe(II)-Ionen und möglicherweise auch Fe(III)-Ionen liegen weiterhin als Eisenkomplexe vor. Die Bildung von Akaganeit-Nanopartikeln erfolgt über Kondensationsreaktionen.<sup>[24,42,302]</sup> In Phase III erfolgt die Zugabe von TREA und eine GR-(II/III)TREA-Verbindung (GR, grüne ungeordnete Gitter) und möglicherweise Akaganeit liegen vor. Akaganeit wird durch den hohen pH-Wert und das Vorhandensein der Fe(II)-Ionen in Lösung bzw. in der GR-TREA-Verbindung aufgelöst. Es kann nicht nur der pH-Wert für die Auflösung des Akaganeits entscheidend sein, sonst könnte bei der Reaktion von  $F = 1$  kein Akaganeit am Ende der Reaktion detektiert werden (siehe Abschnitt 4.1.1).<sup>[303]</sup> In Phase IV werden erstmals Magnetit-Nanopartikel (M, graue Kugeln) gebildet. Die Umwandlung von GR zu Magnetit wird über einen Auflösungs-/ Rekristallisationsmechanismus beschrieben, wenn NaOH als Base verwendet wird.<sup>[59,76]</sup> Zusätzliche Zwischenstufen wie  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  oder Ferrihydrit können nicht ausgeschlossen werden.<sup>[10,101]</sup> In Phase V können nur noch Magnetit-Nanopartikel detektiert werden. Weiterhin ist ein Wachstum der Nanopartikel von  $R_G = 1.6 \text{ nm}$  auf  $4.2 \text{ nm}$  zu beobachten. Bisher wurden keine Wachstumsmechanismen von Magnetit-Nanopartikeln unter Einsatz von TREA als Base veröffentlicht. Bisherige Bildungsmechanismen für kristallines Magnetit/Maghemit wurden oft unter Zutropfen von Base beschrieben, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu reduzieren.<sup>[76,104]</sup> In Phase VI erfolgt eine Oxidation von Fe(II) zu Fe(III), welche in den XANES-Messungen detektiert wurde. Da die vollständige Reaktionslösung detektiert wird, kann sich das gebildete Magnetit in ein nicht-stöchiometrisches Magnetit (teilweise Oxidation) oder teilweise in Maghemit umgewandelt haben. Die Kopplung von SAXS- und XANES-Untersuchungen ermöglich-

te erstmals die Untersuchung des Bildungsmechanismus von Magnetit-Nanopartikeln im akustischen Levitator. Der Bildungsmechanismus ist sehr komplex. Aus diesem Grund sollte mit der Zugabe einer HCl-Lösung die Bildung von Akaganeit als Zwischenstufe unterbunden und der Reaktionsmechanismus vereinfacht werden.

Die Zugabe einer HCl-Lösung zur Eisenvorläuferlösung ( $F = 0.5$ ) führte zu einem Reaktionsmechanismus mit fünf Phasen. Wie zuvor für  $F = 0.5$  beschrieben, liegen in der ersten Phase (Phase I) die beiden Eisenvorläufer als Eisenkomplexe vor. Kein Akaganeit wird beim Erhitzen der angesäuerten Eisenvorläuferlösung gebildet.<sup>[304,305]</sup> In Phase II kann GR-TREA (GR, grüne Gitter) als Intermediat beobachtet werden. In Phase III bilden sich erstmals Magnetit-Nanopartikel neben der GR-TREA-Spezies. Auch hier kann von einem Auflösungs-/ Rekrystallisationsmechanismus ausgegangen werden.<sup>[59,76]</sup> In Phase IV werden nur noch Magnetit-Nanopartikel detektiert mit einem Gyrationradius von  $R_G = 3.2 \text{ nm}$ . Ein mögliches Wachstum von einem Gyrationradius von  $3.0 \text{ nm}$  auf  $3.3 \text{ nm}$  ist nicht auszuschließen. Die Partikel sind kleiner im Vergleich zu den Versuchen ohne HCl-Zugabe. Das kann durch die erhöhte Ionenstärke bei der Zugabe der HCl-Lösung begründet werden. Die Triebkraft für den Auflösungs-/ Rekrystallisationsmechanismus beim Wachstum beruht auf der Oberflächenspannung.<sup>[98]</sup> Die zusätzlichen Chlorid-Ionen in der Lösung verringern die Oberflächenspannung und verringern das Wachstum im Vergleich zum Versuch ohne HCl.<sup>[99]</sup> In Phase V kann ebenfalls eine Oxidation der Fe(II)-Ionen zu Fe(III)-Ionen beobachtet werden. Das Produkt ist vermutlich teilweise oxidiertes Magnetit oder eine Mischung aus Magnetit und Maghemit.

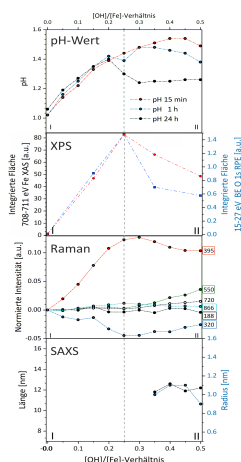
Die unterschiedlichen Parameter wie  $F = \text{Fe(III)} / (\text{Fe(II)} + \text{Fe(III)})$  und die HCl-Zugabe haben einen entscheidenden Einfluss auf die gebildeten Phasen. Wie schon Jolivet und andere Gruppen über ex situ-Studien unter Verwendung von NaOH oder  $\text{NH}_3$  zeigten, erfolgt die Umwandlung der Eisenchlorid-Ionen über Intermediate wie GR zu den Magnetit-Nanopartikeln.<sup>[59,74,88]</sup> Mit dieser Arbeit konnte erstmals unter Einsatz von zeitaufgelösten Untersuchungen gezeigt werden, dass auch die Verwendung von TREA als Base eine GR-TREA-Spezies als Intermediat bildet. Der Bildungsmechanismus der Magnetit-Nanopartikel sowie dessen Wachstum konnte detektiert werden. Die hier vorgestellten Untersuchungen und die daraus resultierenden Bildungsmechanismen sind ein Schritt auf dem Weg zum Verständnis der Bildung von Eisenoxid-Nanopartikeln und können helfen Einblicke in auch schnellere Bildungsmechanismen von anderen Eisenoxiden zu bekommen.



**Abbildung 4.29:** Zusammenfassung der möglichen Mechanismen für  $F = 0, 0.5, 1$  sowie die Zugabe einer HCl-Lösung für  $F = 0.5$  in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Die senkrecht-verlaufende gestrichelte Linie gibt den Zeitpunkt der TREA-Zugabe zum Eisenvorläufersystem an. Die Symbole für die unterschiedlichen Phasen sind oberhalb des Bildes gezeigt. Die Zahl-angabe in Phase VI und V sind die finalen Partikelradii.



## 4.2 Bildung von Akaganeit ohne Stabilisator



A. Kabelitz<sup>‡</sup>, R. Seidel<sup>‡</sup>, K. Kraffert<sup>‡</sup>, M. N. Pohl, R. Kraehnert, F. Emmerling, B. Winter *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 32226-32234.

### Kurzzusammenfassung

- Erste Photoelektronen-Spektren von Eisen-oxo-Oligomeren direkt in wässriger Lösung
- Bildung von Eisen-oxo-Oligomeren für  $[\text{OH}]/[\text{Fe}] = 0.20$  - 0.25
- Akaganeit-Partikelbildung ab  $[\text{OH}]/[\text{Fe}] = 0.30$

Die Nukleation von Eisenoxidhydroxiden kann neben dem Erhitzen einer Eisen(III)-Salz-Lösung auch durch die Zugabe von  $\text{OH}^-$ -Ionen zu einer Eisen(III)-Salz-Lösung initiiert werden (siehe Abschnitt 4.1.1).<sup>[209,222,308,309]</sup> Hierbei bilden sich verschiedene Intermediate, wie Dimere und Oligomere bei einem sehr niedrigen pH-Wert, die sich bei zunehmender  $\text{OH}^-$ -Konzentration zu Eisenoxidhydroxiden umsetzen. Insbesondere Trimere wurden als Zwischenstufe vorgeschlagen, jedoch nicht experimentell bestätigt.<sup>[20,308-311]</sup> Diese Prozesse können durch die Anpassung des Verhältnisses  $l = [\text{OH}]/[\text{Fe}]$ , die eingesetzte Base ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ), sowie die Eisen- und Basenkonzentration kontrolliert werden.<sup>[20-22,27,28]</sup>

Unter der Verwendung von  $\text{FeCl}_3$  als Eisen-Vorläufer bildet sich bei einem Verhältnis  $l \geq 0.5$  typischerweise Akaganeit ( $\beta\text{-FeOOH}$ ).<sup>[10,29,30]</sup> Die Bildung des Akaganeits ist dokumentiert, jedoch ist wenig bekannt über die Umwandlung der monomeren Eisenoxo-Spezies in wässrigen  $\text{FeCl}_3$ -Lösungen zum partikulären Akaganeit.

Der hier verfolgte Ansatz über die Kombination verschiedener Methoden soll einen Überblick über die Bildung der verschiedenen Eisen-oxo-Spezies bis hin zum Akaganeit geben. Zu den bereits erschienenen Veröffentlichungen erfolgte die Untersuchung der Eisenspezies direkt in der wässrigen Lösung. Für die Synthese wurde eine Reaktion bei Raumtemperatur verwendet. Entscheidend für die Aufnahme von Photoelektronenspektren (PE-Spektren) ist auch die Stabilität der unterschiedlichen Eisen-oxo-Spezies in wässriger Lösung über einen Zeitraum von wenigen Stunden.

Zu Beginn wird die Entwicklung des pH-Wertes in Abhängigkeit von den verschiede-

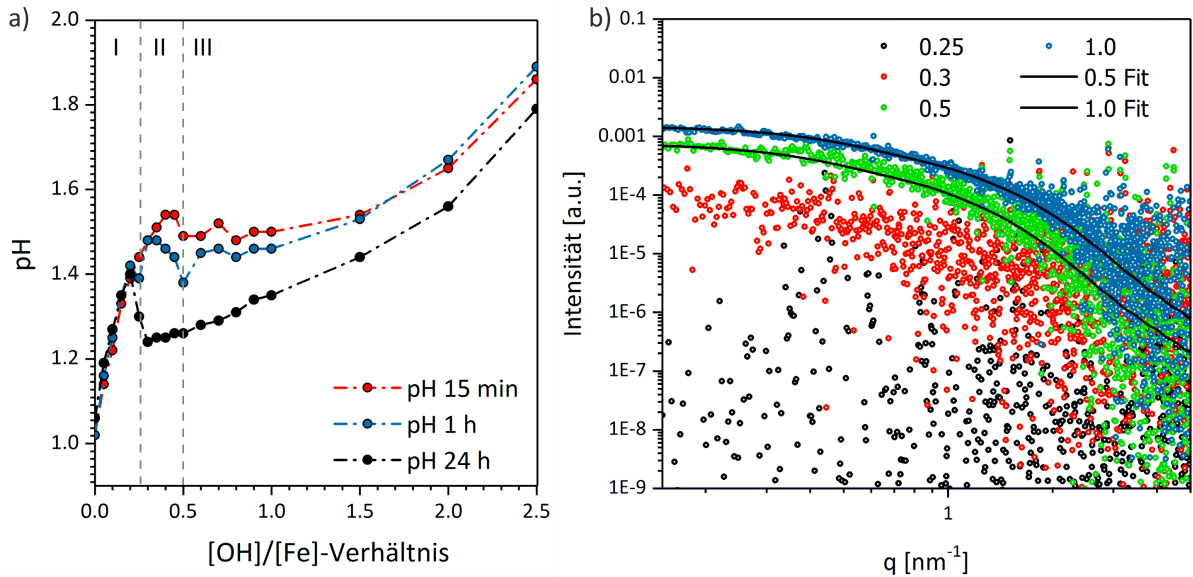
<sup>‡</sup> - Diese Autoren haben gleichermaßen zur Arbeit beigetragen.

nen Verhältnissen  $l = [\text{OH}]/[\text{Fe}]$  bei drei verschiedenen Reaktionszeiten gezeigt. Folgend werden die Ergebnisse für die SAXS- und Raman-Untersuchungen beschrieben, um eine Aussage über die Bildung der Eisen-oxo-Oligomere und deren Umwandlung zum Akaganeit zu treffen. Abschließend werden die strukturbezogenen Schlussfolgerungen ergänzt durch eine Beschreibung und Diskussion der unterschiedlichen Photoelektronenspektren, welche mit weicher Röntgenstrahlung erzeugt wurden. Es werden die on- und off-resonanten Valenz-PE-Spektren und die daraus resultierenden Partial-Elektronenausbeute-Röntgen-Absorptionsspektren (PEY-XA-Spektren) diskutiert.<sup>[312]</sup>

### Mechanistische Untersuchung: Abhängigkeit vom pH-Wert

Der pH-Wert und die Verhältnisse  $l = [\text{OH}]/[\text{Fe}]$  korrelieren direkt miteinander und geben erste qualitative Hinweise auf den Einfluss der  $\text{OH}^-$ -Ionen im Nukleations- und Reaktionsprozess. In Abbildung 4.30a sind die pH-Werte für die verschiedenen Verhältnisse von  $0 < l < 2.5$  für die Reaktionszeiten von 15 min, 1 h und 24 h gezeigt. Die  $[\text{OH}]/[\text{Fe}]$ -Verhältnisse werden in drei Regionen aufgeteilt, abhängig von ihrem pH-Wert-Verhalten. In Region I steigt der pH-Wert stark von 1.0 auf 1.4 durch die Zugabe der  $\text{OH}^-$ -Ionen ( $0 < l < 0.2$ ) für alle Reaktionszeiten. Für die Lösung nach einer Reaktionszeit von 15 min steigt der pH-Wert weiter, welche als Region II definiert wird ( $0.25 < l < 0.5$ ). In Region III bleibt der pH-Wert konstant ( $\approx 1.5$ ) bis zu einem Verhältnis von  $l = 1.5$ , bevor der pH-Wert wieder auf  $\approx 1.8$  ansteigt. Das pH-Verhalten der Lösung nach einer Reaktionszeit von 1 h ist ähnlich im Vergleich zur Lösung nach einer Reaktionszeit von 15 min, bis auf das frühere Einsetzen des Plateaus in Region II bei  $l = 0.3$  und den niedrigeren pH-Wert von  $\approx 1.45$ . Der pH-Wert der Reaktionslösung nach 24 h fällt von 1.4 auf  $\approx 1.2$  an der Übergangsregion von I zu II. Ab einem Verhältnis von  $l = 0.35$  steigt der pH-Wert wieder an, bleibt jedoch saurer im Vergleich zu den anderen Reaktionszeiten.

Die Auswertung der pH-Werte zeigt, dass der Anstieg des pH-Wertes in Region I zeitunabhängig ist. Das impliziert, dass nicht alle  $\text{OH}^-$ -Ionen bei der Bildung der Eisen-Hydroxid-Komplexe verbraucht werden, sondern nur die Protonen in der Lösung neutralisiert werden. Somit liegen in Region I wahrscheinlich vorwiegend stabile monomere Fe(III)-Komplexe vor. In den zeitabhängigen pH-Regionen (II und III) werden die  $\text{OH}^-$ -Ionen verbraucht und es bilden sich vermutlich während der Reaktion polynukleare Eisen-oxo-Verbindungen (Übergang Region I-II) und Partikel (Region III). Die konstanten und reduzierten pH-Werte in Region III können durch den Austausch der im Fe(III)-Komplex gebundenen  $\text{Cl}^-$ -Ionen und des Wassers durch  $\text{OH}^-$ -Ionen aus der Lösung begründet werden. Eine andere Erklärung ist der indirekte Prozess, bei dem die

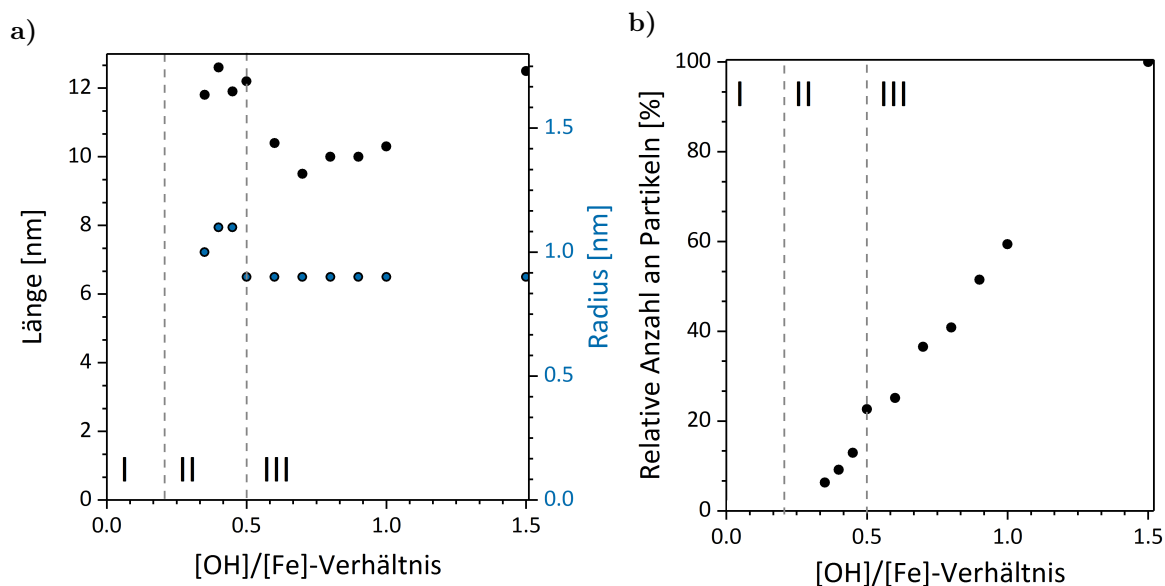


**Abbildung 4.30:** a) Darstellung des pH-Wertes einer 0.75 M  $\text{FeCl}_3$ -Lösung in Abhängigkeit von  $l$  für eine Reaktionszeit von 15 min (rote Kreise), 1 h (blaue Kreise) und 24 h (schwarze Kreise). Die drei Regionen (I, II, III) können den verschiedenen Übergängen zugeordnet werden. b) Darstellung ausgewählter SAXS-Daten für  $l = 0.25, 0.3, 0.5$  und  $1.0$  sowie dem theoretischen Fit für  $l = 0.5$  und  $l = 1.0$ .

zugegebenen  $\text{OH}^-$ -Ionen mit denen aus den Kondensationsprodukten der monomeren  $\text{Fe(III)}$ -Komplexe stammenden Protonen neutralisiert werden oder von Deprotonierungsprozessen der Komplexe kommen.

#### 4.2.1 Mechanistische Untersuchung der Partikelbildung

Um den Zeitpunkt zu bestimmen, wann die polynuklearen Verbindungen vorliegen beziehungsweise sich erste Nanopartikel bilden, wurden SAXS-Messungen an den gleichen Lösungen durchgeführt. Es wurden jedoch nur die Verhältnisse  $0.05 < l < 1.5$  untersucht, da die Lösungen mit einem höheren  $[\text{OH}]/[\text{Fe}]$ -Verhältnis einen Niederschlag aufweisen. In Abbildung 4.30b sind die Streukurven exemplarisch für die Verhältnisse  $l = 0.25, 0.3, 0.5$  und  $1.0$  gezeigt, wobei  $l = 0$  als Untergrund abgezogen wurde. Bis zu einem Verhältnis von  $l \leq 0.25$  kann nur Rauschen detektiert werden und schließt eine Bildung von Nanopartikeln zu diesem Zeitpunkt aus. Einen Streubeitrag der gebildeten Nanopartikel wird erstmals ab einem Verhältnis von  $l = 0.3$  beobachtet. Mit der Zunahme der  $\text{OH}^-$ -Ionen-Konzentration nimmt auch der Streubeitrag der Partikel zu. Anschließend wurden die Partikelradien durch das Anfitzen der Streukurven mit einem Zylinder-Modell bestimmt, da Akaganeit unter diesen experimentellen Bedingungen stäbchenförmige Kristalle bildet.<sup>[10]</sup> Nähere Angaben zur Bestimmung der Partikelradien sind in Abschnitt 3.5.2

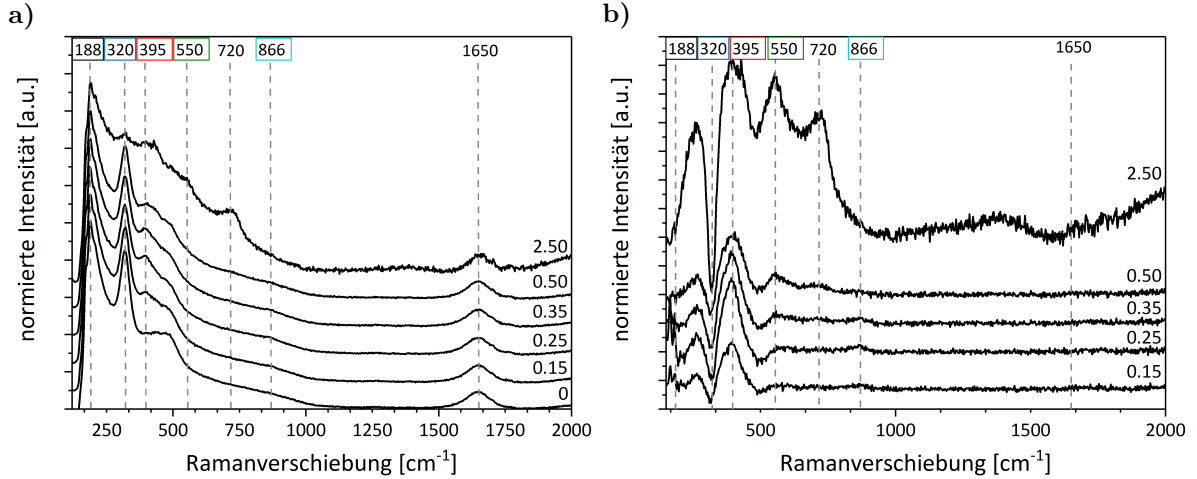


**Abbildung 4.31:** a) Darstellung der Radii und Längen der zylindrischen Partikel als Funktion von  $l$ . b) Quantitative Relation zwischen der relativen Anzahl der Partikel und  $l$ .

gegeben. Neben den Partikelradien wurden auch die Partikellängen in Abhängigkeit von den Verhältnissen  $l$  bestimmt (Abbildung 4.31a). Wie bereits erwähnt, können keine Partikel mit einem Durchmesser größer 1 nm detektiert werden für  $l \leq 0.25$ . Die erhaltene Streukurve für  $l = 0.3$  weist ein niedriges Signal-zu-Rausch-Verhältnis auf, um einen Radius oder eine Länge zu bestimmen. Jedoch zeigt diese Messung im Vergleich zur Streukurve mit dem Verhältnis  $l = 0.25$  eindeutig das Vorhandensein von Nanopartikeln in der Lösung an. Die zylindrischen Nanopartikel, welche während der Reaktion für die Verhältnisse  $l$  von 0.35 - 1.5 (Region II/III) entstehen, haben einen Radius von  $\approx 1$  nm und eine Länge von 9.5 - 12.6 nm. Es ist kein kontrolliertes Partikelwachstum zu erkennen in Abhängigkeit vom Verhältnis  $l$ . Da sich die Radien der Partikel nach der Bildung kaum verändern, kann die zuvor beschriebene Zunahme der Streuintensität mit fortschreitendem Verhältnis  $l$  nicht auf das Wachstum der Nanopartikel zurückgeführt werden, sondern eher in der Zunahme der Partikelanzahl begründet werden (Abbildung 4.31b).

#### 4.2.2 Mechanistische Untersuchung mittels Ramanspektroskopie

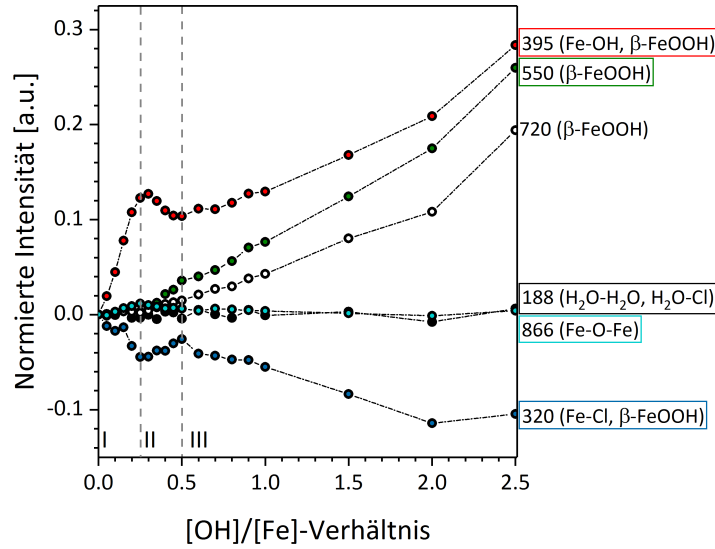
Abbildung 4.32a zeigt die Ramanspektren, welche für die Lösungen mit den Verhältnissen  $0 < l < 2.5$  aufgenommen wurden. Es wurde ein linearer Untergrund abgezogen (siehe Abschnitt 3.5.8). Im Anschluss wurde die Ausgangslösung (0.75 M  $\text{FeCl}_3$ -Lösung) von jedem Spektrum abgezogen (Abbildung 4.32b). Das Ramanspektrum der reinen



**Abbildung 4.32:** a) Normierte Ramanspektren für  $l = 0, 0.15, 0.25, 0.35, 0.50$  und  $2.50$ . b) Darstellung der Ramanspektren nachdem das normierte Referenzspektrum für  $l = 0$  von den jeweiligen Verhältnissen  $l = 0.15, 0.25, 0.35, 0.50$  und  $2.50$  abgezogen wurde.

Eisenchlorid-Lösung ( $l = 0$ , unteres Spektrum) in Abbildung 4.32a zeigt die charakteristischen Ramanbanden bei  $188\text{ cm}^{-1}$ ,  $320\text{ cm}^{-1}$ ,  $480\text{ cm}^{-1}$ , und  $1650\text{ cm}^{-1}$  für Eisenchlorid.<sup>[278]</sup> Die Banden unterhalb von  $200\text{ cm}^{-1}$  sind translationale Schwingungen der Wasserstoff gebundenen  $\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$  oder der  $\text{Cl-H}_2\text{O}$ -Motive.<sup>[279]</sup> Die Bande bei  $320\text{ cm}^{-1}$  kann der Fe-Cl Streckschwingung<sup>[278–280]</sup> und die Schulter zwischen  $440\text{--}480\text{ cm}^{-1}$  kann Fe-OH<sub>2</sub> zugeordnet werden.<sup>[278]</sup> Die Biegeschwingung  $\nu_2$  von Wasser kann der Bande bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden. Im Vergleich dazu zeigt das Ramanspektrum bei  $l = 2.5$  die charakteristischen Signale für Akaganeit bei  $395\text{ cm}^{-1}$  (Fe-OH),  $550\text{ cm}^{-1}$  und  $720\text{ cm}^{-1}$  ( $\beta\text{-FeOOH}$ ).<sup>[280]</sup> Weiterhin taucht ein schwaches Signal bei  $866\text{ cm}^{-1}$  auf, welches seine höchste Intensität bei  $l = 0.25$  hat. Dieses kann vermutlich den Fe-O-Fe-Motiven in dinuklearen Komplexen zugeordnet werden.<sup>[279,313]</sup> Die Zuordnung der Banden ist in der Tabelle A.3 im Anhang gezeigt.

Um die spektralen Unterschiede mit der Zunahme der OH-Ionen-Konzentration zu evaluieren, wurden die relativen Intensitäten der Banden in Abhängigkeit von den Verhältnissen  $l$  verglichen (Abbildung 4.33). In Region I kann eine Abnahme der Intensität der Fe-Cl-Bande bei  $320\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden, das auf einen Austausch der gebundenen Cl<sup>-</sup>-Ionen durch die OH<sup>-</sup>-Ionen hinweist. Dieser Ligandenaustausch kann mit der Zunahme der Fe-OH-Bande bei  $395\text{ cm}^{-1}$  in Zusammenhang mit der Zunahme der Bandenintensität bei  $866\text{ cm}^{-1}$  (Fe-O-Fe) bestätigt werden. Das ist ein Hinweis auf die Existenz einer dinuklearen Fe-Spezies, welche durch Sauerstoff verbrückt ist. Jedoch können keine Beweise für die Struktur aus dem Ramanspektrum gezogen werden. Die Banden bei



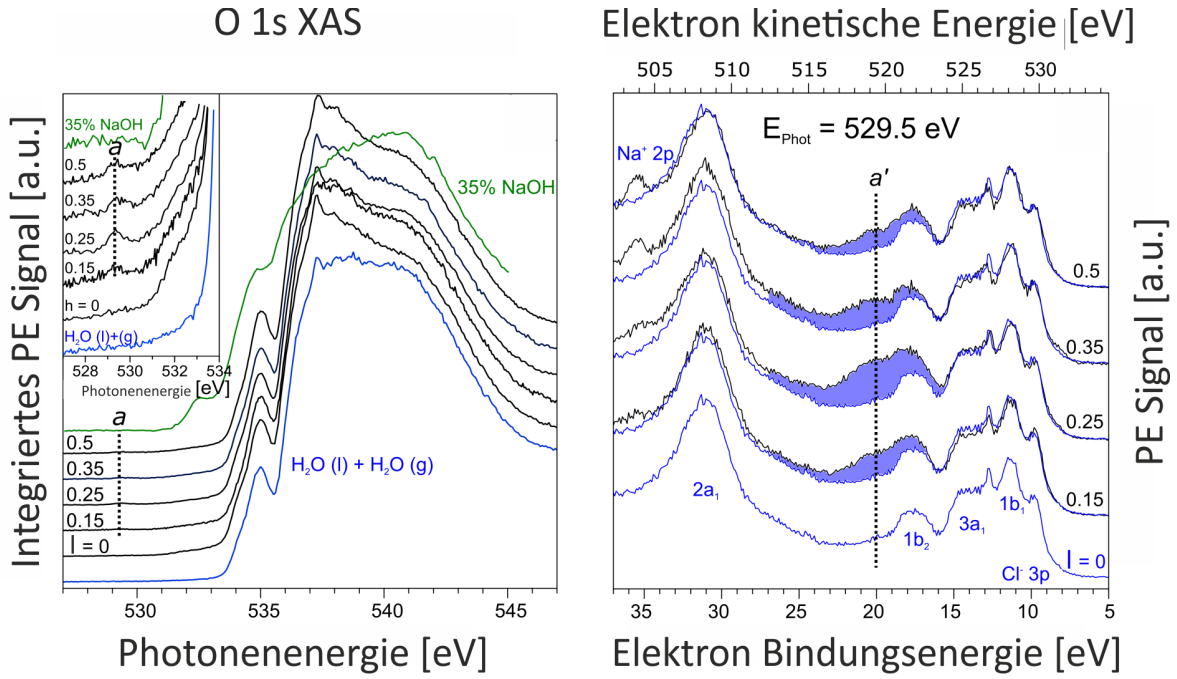
**Abbildung 4.33:** Veränderung der relativen Intensitäten der Ramanverschiebungen als Funktion von  $l$ .

$188\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}$ ) und  $1650\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) bleiben durch die Eisenkomplexbildung unverändert, da ein größerer Anteil an Wasser als an Eisenkomplexen in der Lösung vorliegt. Die zuvor beschriebenen Akaganeit-Banden ( $550\text{ cm}^{-1}$  und  $720\text{ cm}^{-1}$ ) können in Region I noch nicht beobachtet werden. Dies bestätigt unsere Ergebnisse aus den zugehörigen SAXS-Daten, wo keine Partikel detektiert werden können. In Region II nehmen die Intensitäten der Banden bei  $395\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Fe}-\text{OH}$ ) und bei  $866\text{ cm}^{-1}$  ab und die Banden für Akaganeit ( $550\text{ cm}^{-1}$  und  $720\text{ cm}^{-1}$ ) können detektiert werden. Diese Beobachtungen geben Hinweise auf eine Partikelbildung und unterstützen die vorherigen Ergebnisse von der pH-Wert-Auswertung sowie den SAXS-Daten. In Region II nimmt auch die Intensität der Bande bei  $320\text{ cm}^{-1}$  zu, welche für die  $\text{Fe}-\text{Cl}$ -Bindung steht und weist darauf hin, dass die größeren Oligomere sich um die  $\text{Cl}^-$ -Ionen versammeln, was in Zusammenhang mit dem struktur-treibenden Effekt der Chlorid-Ionen bei der Bildung von Akaganeit steht. In Region III ( $0.5 < l < 2.5$ ) nehmen die Intensitäten der Banden für Akaganeit  $395\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Fe}-\text{OH}$ ),  $550\text{ cm}^{-1}$  und  $720\text{ cm}^{-1}$  ( $\beta\text{-FeOOH}$ ) zu. Die Banden für Wasser der Streckschwingung bei  $188\text{ cm}^{-1}$  und  $1650\text{ cm}^{-1}$  bleiben konstant. Die Intensität der Bande bei  $320\text{ cm}^{-1}$  nimmt in dieser Region ab. Dies spricht für das Abstoßen von  $\text{Cl}^-$ -Ionen in den späteren Bildungsstufen des Akaganeits, wie schon Dousma in Ref. <sup>[19]</sup> beschrieben hat.

### 4.2.3 Mechanistische Untersuchung mittels Photoelektronenspektroskopie

Um eine Aussage über die vorliegenden oligomeren Eisenoxo-Spezies für die  $[\text{OH}]/[\text{Fe}]$ -Verhältnisse  $l \leq 0.5$  zu bekommen, wurden die resonanten Photoelektronenspektren (RPE-Spektren) und die dazugehörigen Partial-Elektronenausbeute-Röntgen-Absorptionsspektren (PEY-XA-Spektren) an der Sauerstoff 1s- und Eisen 2p-Kante gemessen. Die Messreihe umfasst die Verhältnisse  $l = 0, 0.15, 0.25, 0.35$  und  $0.5$ . Abbildung 4.34a zeigt die PEY-XA-Spektren der eisenhaltigen Lösungen an der Sauerstoff 1s-Kante über einen Energiebereich der Photonen von 527 - 547 eV. Es sind zum Vergleich auch die PEY-XA-Spektren für Wasser (blaue Linie) und für eine 35 %-ige NaOH-Lösung (grüne Linie) gezeigt. Die PEY-XA-Spektren werden erhalten, indem die zugehörigen Intensitäten der resonanten Photoelektronenspektren für den kinetischen Energiebereich von 470 - 530 eV integriert werden. Somit ändert sich ein PEY-XA-Spektrum abhängig von den Intensitäten der Photoelektronenspektren für die verschiedenen Orbitale.<sup>[255]</sup> Das Signal, welches beim Überlappen der Emission der Augerelektronen mit dem Valenz-Photoelektronenspektrum entsteht, ist annähernd proportional zur Röntgenabsorption.<sup>[257]</sup> Die Intensität der Photoelektronen-Signale, welche durch die Ionisation eines Orbitals bedingt ist, kann durch die Wechselwirkung mit dem Augerelektron und den direkten Photoelektronenkanälen verstärkt werden. Somit ist es möglich, überlappende Orbitale (oder Elektronendelokalisation)<sup>[255,256]</sup> von Oligomeren und Wasser zu identifizieren und wertvolle Einblicke in die Wechselwirkungen der elektronischen Struktur zu erhalten.

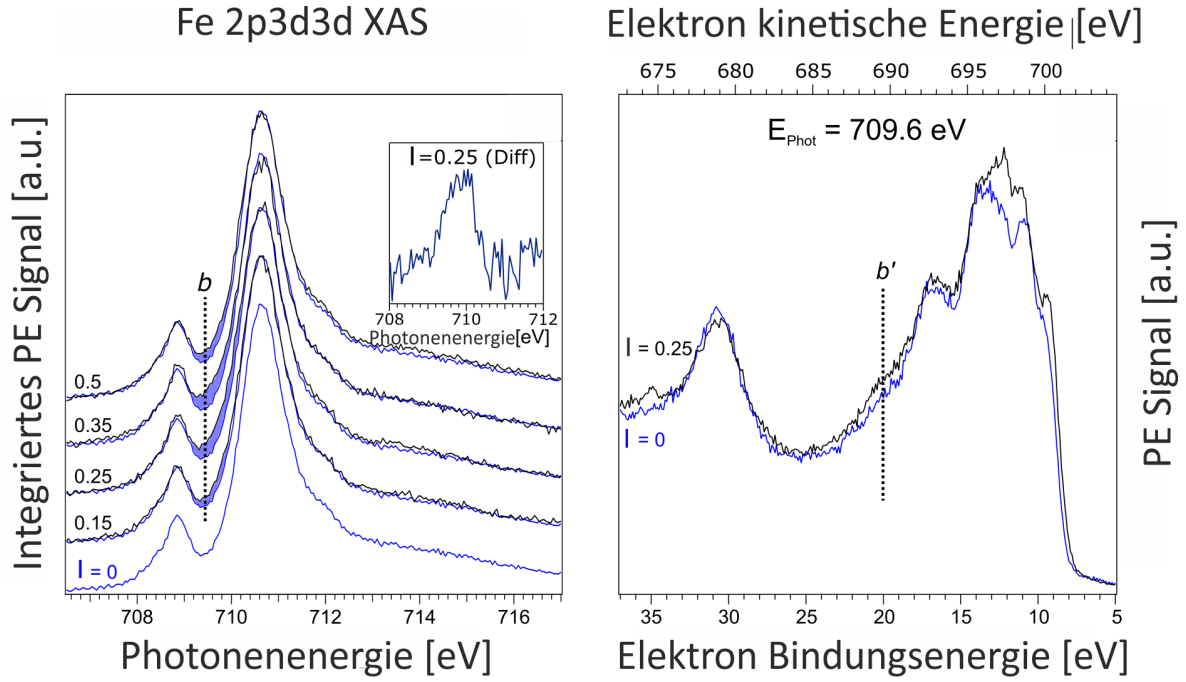
Das PEY-XA-Spektrum für die reine 0.75 M  $\text{FeCl}_3$ -Lösung ( $l = 0$ ) ist dem XA-Spektrum von Wasser sehr ähnlich mit der charakteristischen Vorkante bei 535.0 eV, der Hauptkante bei 538.0 eV und der Nachkante bei 541.0 eV.<sup>[314]</sup> Bei der Betrachtung der XA-Spektren der anderen Verhältnisse  $l$  zeigt sich ein Signal bei 529.5 eV, welches in Abbildung 4.34a mit einem *a* gekennzeichnet ist. Dieses Signal tritt nur in den XA-Spektren für  $l = 0.15, 0.25, 0.35$  und  $0.5$  auf und hat sein Maximum bei  $l = 0.25$ . Die Energie des Signals ist deutlich unter der niedrigsten Energie-Absorption für den spektralen Beitrag von Wasser (535.0 eV) sowie für die  $\text{OH}^-$ -Ionen (Vergleich der 35 %-igen NaOH-Lösung (532.5 eV)) und kann somit eindeutig einer Eisen-oxo Spezies zugeordnet werden. Die Wassermoleküle in der ersten Hydrathülle von  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  absorbieren bei einer geringfügig höheren Energie als *a* (531.0 eV).<sup>[255]</sup> Das Signal *a* hat bei  $l = 0.25$  sein Maximum und stimmt mit den pH-Wert- und SAXS-Untersuchungen überein. Dieses Verhältnis ist der Übergang von der zeitunabhängigen Region zur zeitabhängigen Region (I zu II). Hier sind noch keine Partikel entstanden, sondern es liegen vermutlich nur die Eisen-oxo-Oligomere vor.



**Abbildung 4.34:** a) O 1s PEY-XA-Spektren für die Eisenlösungen  $l = 0, 0.15, 0.25, 0.35$  und  $0.5$ . Im Vergleich dazu sind die Spektren für Wasser (blau) und für die 35%-ige NaOH-Lösung (grün) gezeigt. Die Schulter bei 535 eV-Vorpeaks ist in allen Spektren zu sehen und kann der Gasphase des Wassers zugeschrieben werden. Der mit  $a$  gekennzeichnete Punkt bei einer Photonenenergie von 529.5 eV ist nochmal vergrößert dargestellt. b) Resonante Photoelektronenspektren (RPE) für 529.5 eV für die gleichen Lösungen wie in a. Die Spektren sind Energie-kalibriert mit der Hilfe der  $1b_1$ -Energie des Wassers und die Intensitäten wurden so normiert, dass die Höhe des Cl 3p-Peaks bei einer Bindungsenergie von 9.6 eV gleich ist. Das Referenzspektrum für  $l = 0$  (blaues Spektrum, unten) ist für alle Verhältnisse reproduziert, um die spektralen Unterschiede hervorzuheben (blau-markierte Flächen).

Bis jetzt wurden nur die Sauerstoff 1s-PEY-XA-Spektren diskutiert, ohne die jeweiligen RPE-Spektren. Die PEY-XA-Spektren sind in Resonanz proportional zu den Intensitäten der emittierten Augerelektronen und enthalten zusätzlich Signalbeiträge, welche sich als bestimmte Bindungsenergie in den RPE-Spektren äußern. Diese Signale können nur den überlappenden Sauerstoff-Fe-Orbitalen<sup>[257]</sup> zugeordnet werden und dienen als Fingerprint. In Abbildung 4.34b sind die RPE-Spektren für  $0 \leq l \leq 0.5$  für die Photonenenergie 529.5 eV gezeigt. Diese Photonenenergie entspricht der Absorption  $a$  in Abbildung 4.34a. Das RPE-Spektrum für  $l = 0$  (blaue Linie, unten) zeigt die vier Valenzorbitale  $1b_1$  (11.31 eV Bindungsenergie (BE)),  $3a_1$  (13.5 eV BE),  $1b_2$  (17.5 eV BE) und  $2a_1$  (30.5 eV BE)<sup>[261,315]</sup> sowie das Cl<sup>-</sup> 3p Dublett (9.6 eV BE) von FeCl<sub>3</sub>.<sup>[316–319]</sup> Zur besseren Darstellung der Unterschiede in den folgenden Spektren wurde das RPE-Spektrum für  $l = 0$  zusätzlich gezeigt und die spektralen Unterschiede blau hervorgehoben.





**Abbildung 4.35:** a) Fe  $2p_{3/2}$  PEY-XA-Spektren für die Eisenlösungen  $l = 0, 0.15, 0.25, 0.35$  und  $0.5$ . Das Spektrum für  $l = 0$  ist für alle Verhältnisse reproduziert, um die spektralen Unterschiede in blau zu markieren. Die Vergrößerung zeigt das Differenzspektrum für  $l = 0.25$ .  $b$  ist das Maximum der Absorptionsbande. b) RPE-Spektrum für  $l = 0.25$ , gemessen bei einer Anregungsenergie von  $709.6 \text{ eV}$  (Maximumenergie der Hauptabsorptionsbande in a). In blau ist das RPE-Spektrum für  $l = 0$  gezeigt.

Allgemein sind die Beiträge vom Eisen sehr schwach und ein kleines elektronisches Signal von der  $\text{Fe}^{3+} 3d$  Ionisierung ist teilweise überlagert vom  $1b_1$  Signal des Wassers.<sup>[320,321]</sup> Nach der Zugabe von  $\text{OH}^-$ -Ionen zur Eisenchloridlösung ( $l = 0.15$ ) tritt ein breites Signal mit einer Bindungsenergie von  $17\text{-}27 \text{ eV}$  auf. Dessen Intensität erreicht ein Maximum bei  $21 \text{ eV}$  BE und ist in Abbildung 4.34b mit  $a'$  markiert. Dieser spektrale Bereich kann einem O  $1s$  Augerabfall zugeordnet werden und befördert ein O  $1s$  Elektron eines Eisen-oxo-Oligomers (bei einer Anregungsenergie von  $529.5 \text{ eV}$ ) in einen unbesetzten molekularen Zustand unterhalb des Vakuumlevels. Dieses O  $1s$  Loch wird von einem Valenzelektron innerhalb von wenigen Femtosekunden folgend aufgefüllt und die freigesetzte Energie wird verwendet, um ein anderes Valenzelektron ins Vakuum auszustoßen.<sup>[322,323]</sup> Um Informationen über das Signal  $a'$  zu bekommen, welches mit den überlappenden Sauerstoff-Eisen-Orbitalen der Eisen-oxo-Oligomere einhergeht, wurden Eisen- $2p_{3/2}$  PE- und PEY-XA-Spektren aufgenommen. In Abbildung 4.35a sind die PEY-XA-Spektren für die Eisen  $2p$ -Kante gezeigt. Das XA-Spektrum für  $l = 0$  ist in blau abgebildet und wieder im Vergleich zu den anderen XA-Spektren ( $0 < l < 0.5$ ) dargestellt, um

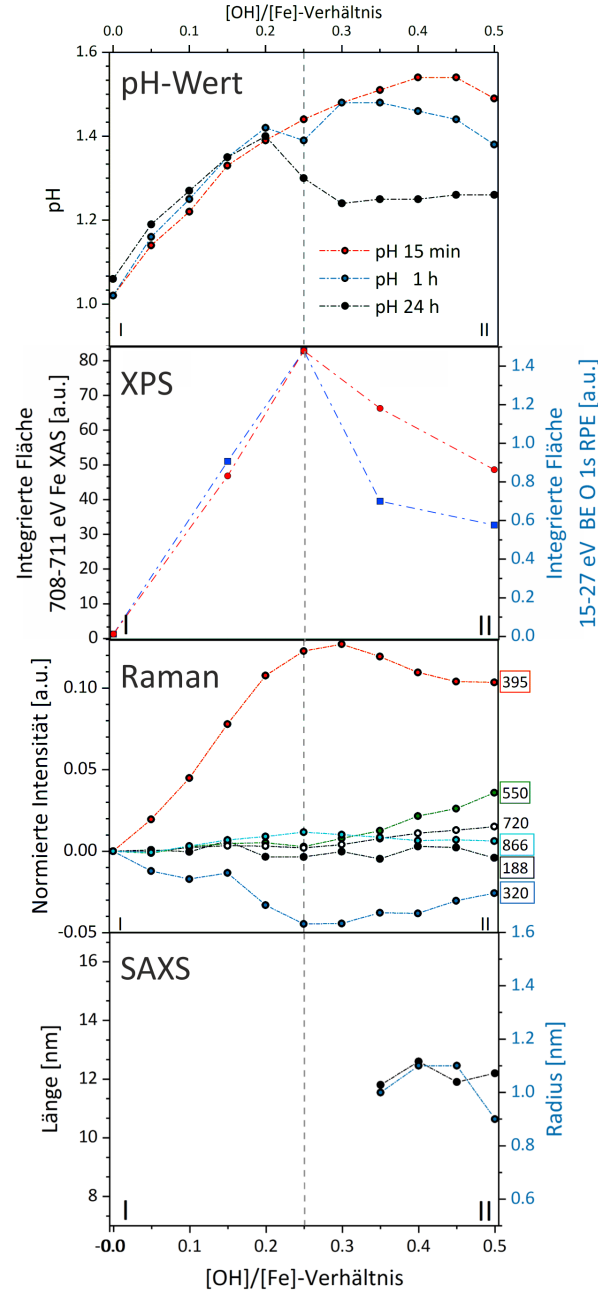
die kleinen Unterschiede deutlicher zu erkennen. Die XA-Spektren wurden erzeugt, indem die Signale der resonanten PE-Spektren über den zugehörigen Photonenbereich von 706.5 - 717.0 eV integriert wurden. Dieser Integrationsbereich der RPE-Spektren entspricht einer Bindungsenergie von 6-43 eV ( $\approx 660 - 700$  eV kinetischer Energie) und deckt den Bereich der 2p-3d3d Augerelektronemission ab. Alle gezeigten XA-Spektren weisen das charakteristische Doppel-Signal für Fe(III) auf (Vorpeak: 708.9 eV Photonenenergie; Hauptkante: 710.7 eV Photonenenergie). Diese Absorption entspricht der Anregung eines Fe 2p<sub>3/2</sub>-Elektrons in die Molekülorbitale t<sub>2g</sub> und e<sub>g</sub> aufgrund der oktaedrischen Koordination von Fe(III).<sup>[254,255,257]</sup> Die Intensität der asymmetrischen Schulter bei einer Photonenenergie von 712 eV wird den Ladungstransferzuständen zwischen dem Eisen und den Liganden<sup>[255,324]</sup> zugeordnet. Im Fall von  $l = 0$  sind das die Wassermoleküle der Hydrathülle. Der einzige Unterschied zwischen den XA-Spektren mit zunehmenden [OH]/[Fe]-Verhältnis  $l$  ist das Signal zwischen den Anregungsenergien 709.0 und 710.4 eV. In Abbildung 4.35a ist vergrößert das Differenzspektrum von  $l = 0.25$  und  $l = 0$  gezeigt. Es ist eine Absorptionbande mit einem Maximum bei einer Photonenenergie von 709.6 eV zu sehen, welche mit  $b$  gezeichnet wird. Der Unterschied ist wie schon in den O 1s-XA-Spektren am stärksten bei  $l = 0.25$  und  $l = 0.35$  ausgeprägt. Das deutet darauf hin, dass die Eisenabsorption bei  $b$  zur gleichen Spezies gehört wie die Absorption  $a$  von den O 1s-XA-Spektren. Um diese These zu stützen, wurde ebenfalls die RPE-Spektren für  $l = 0$  und  $l = 0.25$  bei der Photonenenergie von 709.6 eV verglichen. Die Signalintensität für  $l = 0.25$  bei einer Bindungsenergie von 20 eV (Absorption  $b'$ ) hat zugenommen. Dieses Signal ist auch breit und weist eine Bindungsenergie wie das Signal  $a'$  in den O 1s-PE-Spektren auf. Somit kann zum einen bestätigt werden, dass die O 1s- und Fe 2p-Spektroskopie die gleiche Eisen-oxo-Spezies detektieren und zum zweiten auch das eine Hybridisierung zwischen den Eisen- und Sauerstofforbitalen auftritt.

### 4.2.4 Zusammenfassung Eisen-oxo-Oligomere

Diese Studie zeigt erstmals Photoelektronen-Spektren von Eisen-oxo-Oligomeren in wässriger Lösung, welche in der Hydrolysereaktion ausgehend von FeCl<sub>3</sub> und NaOH entstehen. Es konnte eine Eisen-oxo-Spezies direkt in wässriger Lösung unter der Verwendung der Flüssig-Mikrojet-Technik bei den [OH]/[Fe] Verhältnissen  $0 < l < 0.5$  detektiert werden. Es wurde die Elektronen-Bindungsenergie für die niedrigste Ionisationsenergie der Eisen-oxo-Oligomere bestimmt sowie die tiefen Valenzenergien. Der Charakter der überlappenden Eisen-Sauerstoff-Orbitale wurde durch die Kombination von nicht- und resonanter Photoelektronenspektroskopie an der O 1s- und Fe 2p-Kante identifiziert.

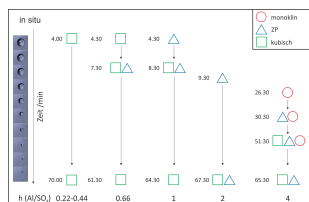
Es wurden eine deutliche Absorptionsbande für die Eisen-oxo-Oligomere für O 1s bei 529 eV und für Fe 2p bei 709 eV in den Absorptionsspektren erhalten, die auf den Partial-Elektronenausbeute-Röntgen-Absorptionsspektren (PEY-XA-Spektren) basieren. Theoretische Berechnungen von verschiedenen Oligomeren für das Spektrum  $l = 0.25$  wäre ein weiterer Schritt für die Zukunft, um die besten Übereinstimmungen zwischen Theorie und Praxis zu sehen. Weiterhin wäre die Ionen-Mobilitäts-Massenspektrometrie in Kombination mit einer weichen Ionisierung eine Methode, um eine Aussage über die Eisen-oxo-Spezies zu erhalten.<sup>[325]</sup>

Neben der Bestimmung der elektronischen Struktur der Eisen-oxo-Oligomere, wurden die Partikelgrößen der gebildeten Akaganeit-Nanopartikel mittels Raman und SAXS-Messungen untersucht. Mit der Abbildung 4.36 werden alle Ergebnisse für den Bereich der Bildung der Eisen-oxo-Oligomere mit den Verhältnissen  $[\text{OH}]/[\text{Fe}]$   $0 < l < 0.5$  zusammengefasst. Das Verhältnis  $l = 0.25$  weist bei jeder Methode Besonderheiten auf, die auf die Bildung der Eisen-oxo-Oligomere zurückzuführen ist. Das lineare Verhalten des pH-Wertes in der Nähe von  $l = 0.25$  deutet die voranschreitende Hydrolyse an und somit die Bildung der Oligomeren-Spezies. Weiterhin zeigen die Photoelektronenspektren Signale für Fe und O mit einer kurzen Lebensdauer für die Oligomere, die sich bei der Erhöhung der OH<sup>-</sup>-Ionen-Konzentration zu Nanopartikeln umsetzen. Weiterhin können die Oligomer-Partikel-Übergänge mit der Betrachtung der Ramanspektren unterstützt werden, wo die Fe-O- und Fe-O-Fe-Banden in diesem Übergangsbereich entstehen. Bei  $l > 0.25$  nehmen die Intensitäten dieser Banden ab und die Bildung der Akaganeit-Banden setzt ein. Mit den SAXS-Messungen konnte gezeigt werden, dass keine Nanopartikel unterhalb eines Verhältnisses von  $l = 0.3$  auftreten.



**Abbildung 4.36:** Zusammenfassung der Trends der unterschiedlichen Methoden für  $0 < l < 0.5$ . Von oben nach unten: Angabe der pH-Werte, Intensitäten von  $a$  und  $b$  der PEY-XA-Banden für die O 1s- und Fe 2p-Kante, Angabe der Ramanbanden und Angabe der Partikellänge und Radien der Partikel aus den SAXS-Daten.

## 4.3 Polynukleare Al-Phasen als Intermediate der Aluminiumhydroxidbildung



A. Kabelitz, H. A. Dinh, K. Rademann, F. Emmerling,  
in preparation

### Kurzzusammenfassung

- Gezielte Bildung einer  $\text{Al}_{13}$ -Sulfat-Phase durch Änderung des  $\text{Al}/\text{SO}_4$ -Verhältnisses ( $h$ )
- Frühe Betrachtung der Kristallisation über in situ-WAXS am levitierten Tropfen
- Detektion von ZP als intermediäre Phase für den Bildungsmechanismus für die kubische Aluminium-Sulfat-Phase K bei  $h \geq 1$
- Bildungsmechanismen erfolgen über verschiedene Intermediate in Abhängigkeit von  $h$
- Konzentration der Edukte ist der Haupteinflussfaktor für die gezielte Kristallisation

Für die Detektion metastabiler Phasen auf dem Weg zur Bildung der  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Phasen bieten sich teilweise neutralisierte  $\text{Al}(\text{III})$ -Lösungen an. Aus der Literatur sind fünf  $\text{Al}_{13}$ -Sulfat-Phasen in Gegenwart von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  über eine Kristallisationszeit von mehreren Tagen zugänglich (siehe Abschnitt 2.3 auf Seite 17). In den bisherigen Arbeiten wurde die jeweils gebildete  $\text{Al}_{13}$ -Phase analysiert bzw. weiter für ihre Anwendung (wie z.B. den Clay-Aufbau) verwendet. Jedoch gibt es nur wenige Arbeiten, die gezielt eine Phase (monoklin oder kubisch) kristallisieren.<sup>[180,195,326]</sup> Eine Ausnahme bildet die Arbeit von Zhang *et al.* im Jahr 2006.<sup>[196]</sup> Hier wurde die Bildung unterschiedlicher  $\text{Al}_{13}$ -Sulfat-Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur, der  $\text{Al}/\text{SO}_4$ -Verhältnisse und der Art der  $\text{NaSO}_4$ -Zugabe untersucht.<sup>[196]</sup> Während der Reaktion der  $\text{Al}_{13}$ -Keggin-Lösung mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  entsteht abhängig vom  $\text{Al}/\text{SO}_4$ -Verhältnis bereits nach wenigen Minuten ein Niederschlag. Jedoch erfolgten alle analytischen Untersuchungen (überwiegend REM, Lichtmikroskopie) nach einer Kristallisationszeit von 12 h am Feststoff. Vereinzelt wurde ein Diffraktogramm aufgenommen. Im Vergleich zur Literatur ist die Kristallisation

von 12 h eine kurze Reaktionszeit. Typischerweise wird für die Kristallisation eine Zeit von bis zu mehreren Tagen oder Wochen angegeben.<sup>[174,180,200]</sup>

Bisher wurden die Niederschläge, die sich nach wenigen Minuten bilden, nicht untersucht. Ein Grund hierfür ist die schwierige Detektion von Feststoffen im wässrigen Medium. Der Vorteil des akustischen Levitators ist die kontaktfreie Detektion der gebildeten Phasen direkt in der Reaktionslösung. Um die frühe Kristallisation zu verstehen und Einflussfaktoren auf die Kristallisation der  $\text{Al}_{13}$ -Phasen zu erhalten, wird in diesem Teil der Arbeit die Bildung der  $\text{Al}_{13}$ -sulfat-Phasen direkt in situ mittels WAXS untersucht. Ziel der Forschung waren die Bestimmung der Zeit, wann die Kristallisation der  $\text{Al}_{13}$ -sulfat-Phasen eintritt und ob sich kristalline Intermediate während der Reaktion bilden.

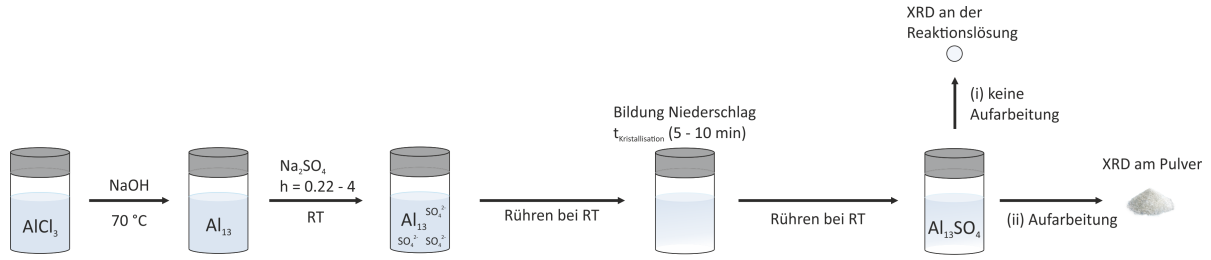
### 4.3.1 $\text{Al}_{13}$ -Komplexe in Lösung

Zu Beginn der Kristallisationsversuche wurde die hydrolysierte Aluminiumchlorid-Lösung auf die Bildung von  $\text{Al}_{13}$ -Komplexen mittels SAXS untersucht. Die  $\text{Al}_{13}$ -Lösung wurde über die tropfenweise Zugabe (4 mL/min) von 120 mL einer 0.25 M NaOH-Lösung zu 50 mL einer 0.25 M  $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung bei 70 °C hergestellt. Das OH/Al-Verhältnis (auf die Stoffmenge bezogen) beträgt 2.4. Die erhaltenen SAXS-Daten der Lösung und der zugehörige Fit mit einem sphärischen Modell sind in Abbildung 4.37 gezeigt. Die Auswertung des Radius der Partikel ist in Abschnitt 3.5.2 näher erläutert. Die Partikel haben einen Radius von 0.6 nm und eine Polydispersität von 0.05. Das entspricht einem Durchmesser der monodispersen Partikel von 1.2 nm. Das leichte Abknicken zu kleinen q-Werten steht für einen Strukturfaktor, da die Lösungen nicht verdünnt sind. Die Werte für den ermittelten Durchmesser stimmen mit den aus der Literatur bekannten Werten für den  $\text{Al}_{13}$ -Komplex (1.2 nm) überein.<sup>[191,327]</sup>

### 4.3.2 Charakterisierung der Produkte

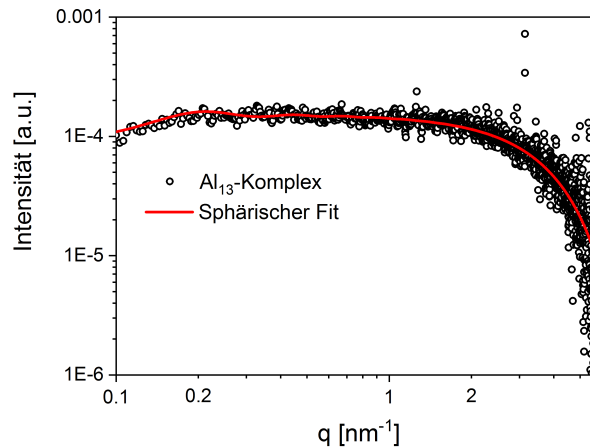
In diesem Abschnitt wird die gezielte Herstellung verschiedener  $\text{Al}_{13}$ -Sulfat-Phasen in Abhängigkeit von dem Al/ $\text{SO}_4$ -Verhältnis (h) beschrieben. In Abbildung 4.38 ist die Versuchsdurchführung schematisch dargestellt. Die Synthese wurde in Abschnitt 3.4 auf Seite 36 beschrieben. Es wurden neun verschiedene Verhältnisse im Bereich von  $h = 0.22 - 4.0$  getestet. Zu Beginn der Testreihe wurden die Zeiten ( $t_{\text{Kristallisation}}$ ) optisch bestimmt, wann sich ein Niederschlag im Gefäß nach der Zugabe der  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung zur  $\text{Al}_{13}$ -Lösung gebildet hat. Diese Zeiten sind in Abbildung 4.39a gegen h aufgetragen. Die kristallinen Produkte wurden nach einer Reaktionszeit von ca. 70 min i) direkt

### 4.3 Polynukleare Al-Phasen als Intermediate der Aluminiumhydroxidbildung



**Abbildung 4.38:** Schematische Darstellung der Versuchsdurchführung. Eine Aluminiumchlorid-Lösung wird durch die tropfenweise Zugabe einer NaOH-Lösung bei 70 °C hydrolysiert. Die erhaltene  $\text{Al}_{13}$ -Lösung wird anschließend in verschiedenen Al/ $\text{SO}_4$ -Verhältnissen ( $h$ ) mit einer sulfat-haltigen Lösung bei Raumtemperatur versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 5-10 min bildet sich im Gefäß ein Niederschlag in Abhängigkeit von  $h$ . Das Produkt wird nach einer Reaktionszeit von ca. 70 min mittels WAXS untersucht, indem die Reaktionslösung in Form eines Tropfens in den akustischen Levitator überführt wurde (i). Anschließend wurde der Niederschlag filtriert und gewaschen. Das erhaltene Produkt wurde erneut mittels WAXS untersucht (ii).

in der Reaktionslösung bestimmt, indem ein 4  $\mu\text{L}$  Tropfen der Reaktionslösung in den akustischen Levitator eingebracht wurde. Die kristallinen Produkte wurden anschließend aufgearbeitet ii), indem der Niederschlag abfiltriert wurde und dreimal mit Wasser gewaschen wurde. Die gebildeten  $\text{Al}_{13}$ -Sulfat-Phasen in der Reaktionslösung sind in Abbildung 4.39a hinzugefügt.



**Abbildung 4.37:** Streukurve für die hydrolysierte  $\text{AlCl}_3$ -Lösung bei einem OH/Al-Verhältnis von 2.4.

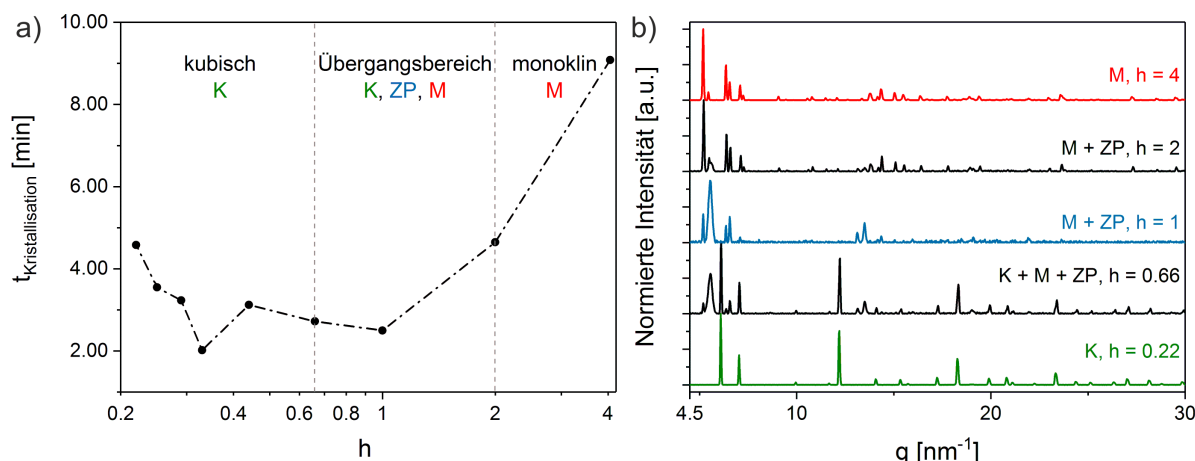
Aus Abbildung 4.39a können drei Regionen für die Al/ $\text{SO}_4$ -Verhältnisse bestimmt werden. In der ersten Region von  $h = 0.22 - 0.44$  bildet sich als Produkt ausschließlich die kubische Phase  $(\text{Na}[(\text{AlO}_4)\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{SO}_4)_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$  (kurz:  $\text{NaAl}_{13}(\text{SO}_4)_4$ , K). Der Niederschlag für  $h = 0.22$  bildet sich nach 4.35 min. Die Zeit bis zur Bildung

der Niederschläge für  $h = 0.25, 0.29, 0.33$  nimmt ab und erreicht für  $h = 0.33$  ein Minimum von 2.01 min. Die schnelle Bildung wird vermutlich durch das ideale Al/SO<sub>4</sub>-Ausgangsverhältnis für die Bildung der kubischen Al-Sulfat-Phase mit der Zusammensetzung NaAl<sub>13</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> begünstigt. Hier entspricht das Al/SO<sub>4</sub>-Verhältnis (kurz: 13 Al: 4 SO<sub>4</sub>) ca. 0.31. Für  $h = 0.44$  bildet sich ein Niederschlag innerhalb von 3.07 min. Das Diffraktogramm für  $h = 0.22$  nach einer Reaktionszeit von 72 min ist in Abbildung 4.39b (grün) unten gezeigt. Dieses Diffraktogramm ist repräsentativ für alle Verhältnisse von  $h = 0.22 - 0.44$ . Ein Vergleich zwischen dem berechneten Diffraktogramm aus der Literatur<sup>[200]</sup> und dem Diffraktogramm für das in Lösung gebildete Produkt ist im Anhang A.14 dargestellt. Zusätzlich wurde das Diffraktogramm aus Lösung mit dem aufgearbeiteten Produkt verglichen. Die kubische Phase K liegt auch als Feststoff vor.

In der zweiten Region, dem gekennzeichneten Übergangsbereich, bilden sich mehrere Phasen gleichzeitig aus. Für das Verhältnis  $h = 0.66$  bildet sich nach 2.43 min ein Niederschlag. Das Diffraktogramm für  $h = 0.66$  ist auch in Abbildung 4.39b (schwarz) gezeigt. Neben der kubischen Phase K bilden sich nach einer Reaktionszeit von 76 min im Tropfen auch weitere kristalline Produkte. Die monokline Phase [AlO<sub>4</sub>Al<sub>12</sub>(OH)<sub>25</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>11</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O (kurz: Al<sub>13</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, M) und eine weniger kristalline Phase, hier als Zwischenphase ZP bezeichnet, bilden sich zusätzlich.<sup>[195]</sup> Drei verschiedene Versuche mit dem Verhältnis  $h = 0.66$  zeigen, dass neben der kubischen Phase als Hauptprodukt, auch die Phasen ZP und/oder die Phase M als Nebenprodukte auftreten (siehe Abbildung A.15). Jedoch entsteht immer die kubische Phase K als Hauptprodukt. Werden die Niederschläge aufgearbeitet, kann die reine kubische Phase K als Produkt erhalten werden. Das zeigt, dass die Phasen ZP und M bei diesem Verhältnis nur in Lösung stabil sind (siehe Abbildung A.16).

Für  $h = 1$  bildet sich der Niederschlag nach 2.30 min. Die Reaktionszeit von 75 min liefert die Phase ZP als Hauptprodukt (siehe Abbildung 4.39b (blau)). Als Nebenprodukt konnte die Phase M Al<sub>13</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> in zwei von drei Experimenten nachgewiesen werden (siehe Abbildung A.17). Auch hier erfolgte eine Aufarbeitung der Proben. Die Ergebnisse sind in Abbildung A.18 gezeigt. Diese Diffraktogramme weisen keine Reflexe für die Phase M (Al<sub>13</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) auf. Die Diffraktogramme zeigen einen starken amorphen Untergrund sowie schwache Reflexe für die monokline Phase M2, ([Al<sub>13</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>25</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub> · 20 H<sub>2</sub>O, Al<sub>13</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>12</sub>).<sup>[198]</sup> Nach einer Reaktionszeit von ca. 75 min scheint die Phase M beim Aufarbeiten nicht stabil zu sein und wandelt sich in die monokline Phase M2 um. Da der Anteil der Phase M zu Phase ZP in den Diffraktogrammen aus Lösung sehr gering ist, ist auch die Ausbildung von M2 in den aufgearbeiteten Diffraktogrammen sehr schwach. Das deutet darauf hin, dass der amorphe Anteil im Diffraktogramm auf





**Abbildung 4.39:** a) Darstellung der Zeit bis zur Niederschlagsbildung in Abhängigkeit vom Al/SO<sub>4</sub>-Verhältnis ( $h$ ). Zusätzlich sind die gebildeten Produkte nach einer Reaktionszeit von ca. 70 min in der Reaktionslösung gezeigt. Die gestrichelten Linien teilen die Grafik in drei Regionen auf. Die Abkürzung K steht für die kubische Phase (grün), M für die monokline Phase (rot) und ZP für die Zwischenphase (blau). b) Representative Darstellung der zugehörigen Diffraktogramme in der Reaktionslösung für  $h = 0,22, 0,66, 1, 2$  und  $4$  sowie die Angabe der gebildeten Phasen (kubisch, grün), (monoklin, rot), (ZP, blau).

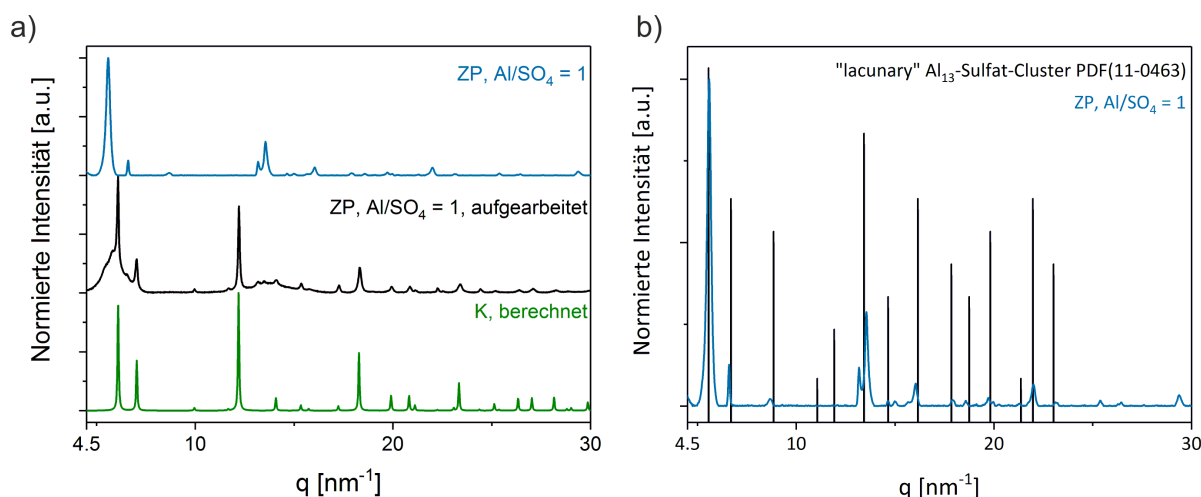
die Umwandlung von der Phase ZP in einen amorphen Zustand zurückzuführen ist.

Bei einer Erhöhung des Verhältnisses auf  $h = 2$ , tritt die Niederschlagsbildung nach 4,35 min ein. Die im Tropfen erhaltenen Diffraktogramme zeigen nach einer Reaktionszeit von 74 min Reflexe für die Phase ZP und die Phase M Al<sub>13</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (siehe Abbildung 4.39b, schwarz). Drei Versuche bei  $h = 2$  zeigen, dass die Phase M das Hauptprodukt im Diffraktogramm ist (siehe Abbildung A.19). Eine Aufarbeitung der Niederschläge zeigt wie zuvor schon bei  $h = 1$  eine Veränderung. Die Niederschläge bilden wieder die Reflexe für die Phase M2 sowie einen amorphen Untergrund aus (siehe Abbildung A.20). Der Anteil der Phase M im Tropfen ist im Vergleich zu  $h = 1$  größer. Das spiegelt sich auch in den Diffraktogrammen der aufgearbeiteten Proben wieder, indem die Reflexe für die Phase M2 stärker ausgeprägt sind als die Reflexe der amorphen Phase.

Die Region 3 enthält das Verhältnis  $h = 4$ . Für  $h = 4$  tritt ein Niederschlag nach einer Reaktionszeit von 9 min auf. Das Produkt der Reaktionslösung nach 65 min im Tropfen ist ausschließlich die Phase M. Der Vergleich des Diffraktogramms zum Datenbankeintrag des monoklinen Al<sub>13</sub>-sulfats ([AlO<sub>4</sub>)Al<sub>12</sub>(OH)<sub>25</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>11</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O, Al<sub>13</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, M) ist in Abbildung A.21 im Anhang gezeigt. Wird die Reaktionslösung aufgearbeitet

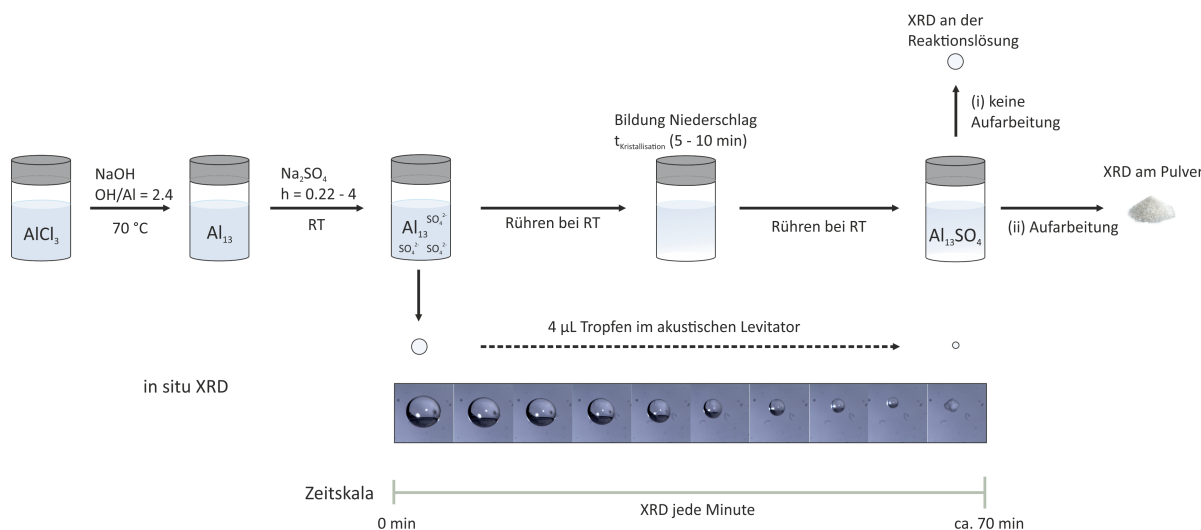
und getrocknet, können keine Reflexe für die Phase M erhalten werden. Die Ergebnisse stimmen mit den Ergebnissen für  $h = 1$  und  $h = 2$  überein (siehe Abbildung A.22). Die erhaltenen Diffraktogramme zeigen nur Reflexe für die monokline Phase M2 ( $\text{Al}_{13}(\text{SO}_4)_{12}$ ). Es fand eine Umwandlung der Struktur statt. Im Vergleich zu  $h = 1$  und  $h = 2$  tritt kein amorpher Untergrund auf. Die spätere Kristallisation der Phase M in Lösung kann mit der Verdünnung der Lösung durch den geringeren Sulfat-Gehalt in der Lösung begründet werden.<sup>[187]</sup> Diese Experimente zeigen, dass durch die Wahl von  $h$  kontrolliert eine der bisher bekannten Phasen (M oder K) isoliert hergestellt werden kann.

In den Diffraktogrammen tritt auch eine Phase ZP auf, die wenige und auch deutlich breitere Reflexe im Vergleich zu den anderen Strukturen zeigt. Das deutet auf eine geringere Kristallinität hin. ZP ließ sich nicht durch Filtration und Trocknung bei Raumtemperatur isolieren. In Abbildung 4.40a ist das Diffraktogramm von ZP in Lösung im Vergleich zum isolierten, getrockneten Produkt und zur kubischen Phase gezeigt. Das Diffraktogramm für die isolierte Spezies zeigt einen amorphen Untergrund sowie breite Reflexe. Es treten keine Reflexe für die zuvor gebildete Zwischenphase ZP auf. Die Reflexe der aufgearbeiteten Probe stimmen mit der kubischen Phase K überein und zeigen einen amorphen Anteil. Die in der Reaktionslösung vorliegende Phase ZP ist nach der Aufarbeitung nicht stabil und die Charakterisierung des getrockneten Feststoffes ist nicht hilfreich für die Identifizierung der Phase ZP. Ein Vergleich des Diffraktogramms der Phase ZP aus Lösung mit der Datenbank ist in Abbildung 4.40b gezeigt. Eine mögliche Übereinstimmung konnte mit dem Eintrag (PDF: 11-0463) erreicht werden. Die Reflexe mit der höchsten Intensität des Datenbankeintrags können auch im Diffraktogramm von ZP detektiert werden. Brasset beschrieb 1949 ein Diffraktogramm für eine  $\text{Al}_{11}$ -sulfat-Phase.<sup>[186]</sup> Diese kann als ein  $\text{Al}_{13}$ -Cluster („lacunaray  $\text{Al}_{13}$ -Cluster“) mit zwei Oktaederlücken angesehen werden. Eine strukturelle Aufklärung der Struktur erfolgte nicht.



**Abbildung 4.40:** a) Diffraktogramm der Reaktionslösung für  $h = 1$  (blau), das Diffraktogramm der aufgearbeiteten Probe (schwarz) sowie zum Vergleich das berechnete Diffraktogramm für die kubische Phase K (grün). b) Vergleich des Diffraktogramms von ZP ( $h = 1$ ) im Tropfen mit dem Datenbankeintrag (PDF: 11-0463).<sup>[186]</sup>

### 4.3.3 Mechanistische Untersuchungen



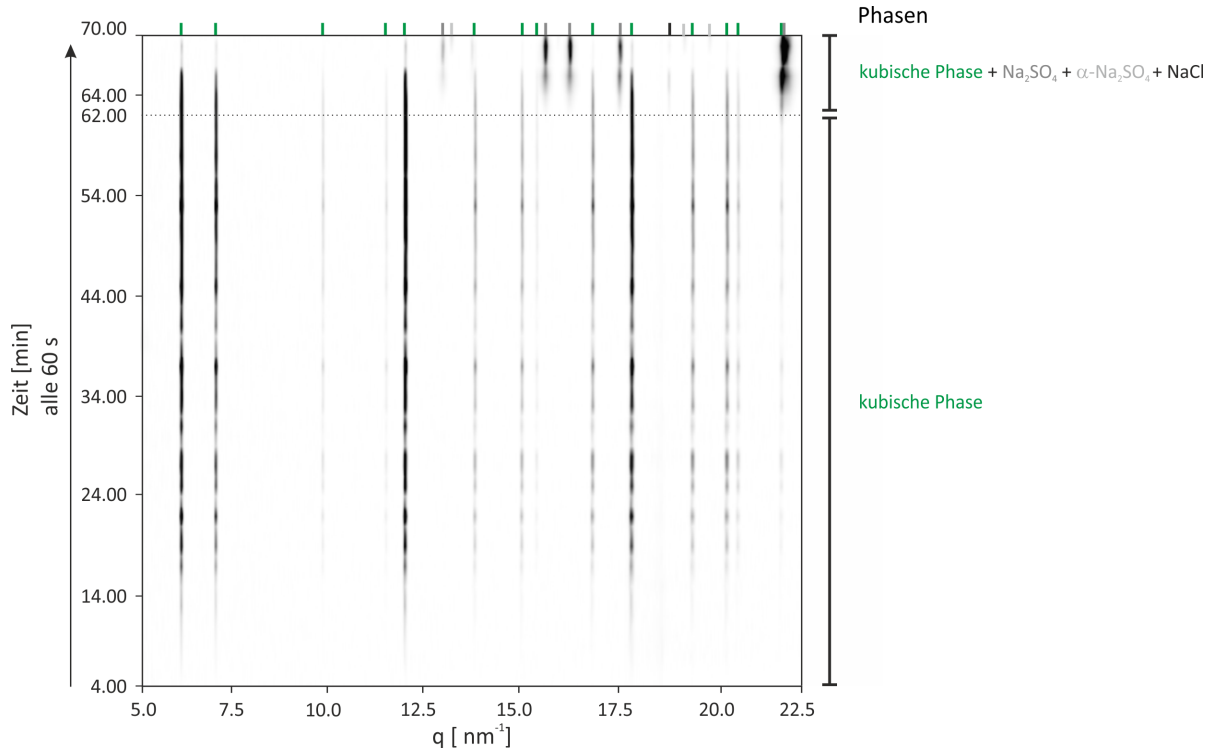
**Abbildung 4.41:** Erweiterte schematische Darstellung der Versuchsdurchführung für die in situ-Untersuchung. Wie in Abbildung 4.38 wird die Al<sub>13</sub>-Lösung mit verschiedenen Al/SO<sub>4</sub>-Verhältnissen (h) versetzt. Sofort nach der Zugabe wird ein Tropfen (4  $\mu$ L) der noch klaren Lösung in den akustischen Levitator eingebracht. Die Untersuchung erfolgt zeitaufgelöst mittels XRD und Volumenbestimmung bis zur vollständigen Eintrocknung des Lösungsmittels.

Es konnte im vorherigen Abschnitt gezeigt werden, dass  $h$  einen Einfluss auf das gebildete Produkt in der Lösung hat. Gegenstand der in situ-Untersuchungen war es, ob der zu Beginn gebildete Niederschlag eine amorphe Phase oder bereits das Produkt ist.

Hierzu wurden in situ-WAXS-Untersuchungen für die Verhältnisse  $h = 0.22 - 4$  durchgeführt. Die dafür relevanten in situ-Untersuchungen der Kristallisation der  $\text{Al}_{13}$ -Sulfate in Gegenwart von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurden an der  $\mu\text{Spot}$ -Beamline bei BESSY II durchgeführt. Somit ist eine zeitaufgelöste Untersuchung der Bildungsprozesse der  $\text{Al}_{13}$ -Sulfat-Phasen zugänglich. Für die Untersuchung wurde ein  $4\ \mu\text{L}$ -Tropfen unmittelbar nach der Zugabe der  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung der noch klaren Lösung aus dem Reaktionsgefäß entnommen und in den akustischen Levitator pipettiert (siehe Abbildung 4.41). Ab diesem Zeitpunkt wurde für ca. 70 min alle 60 s ein Diffraktogramm aufgenommen. Die genaue Reaktionszeit für jede Reaktion ist abhängig von der vollständigen Eintrocknung des Lösungsmittels und ist auf Minuten bzw. halbe Minuten gerundet.

Es wurde bereits gezeigt, dass für  $h = 0.22$  die Niederschlagsbildung im Gefäß nach einer Reaktionszeit von 4.35 min eintritt und das Diffraktogramm des Produktes nach einer Reaktionszeit von 72.00 min zeigte ausschließlich die Phase K (siehe Abbildung 4.39a). In Abbildung 4.42 ist der 2D-Plot der erhaltenen Diffraktogramme gegen die Zeit für das Verhältnis  $h = 0.22$  aufgetragen.

Seit der ersten Messung nach 4.00 min zeigen sich die Reflexe für die Phase K. Diese bleiben bis zur vollständigen Eintrocknung des Tropfens erhalten. Ab einer Reaktionszeit von 62.00 min bildet sich zusätzlich kristallines  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\alpha\text{-Na}_2\text{SO}_4$  sowie  $\text{NaCl}$ . Alle vier Phasen liegen bis zum Ende der Reaktion vor. Dieser Versuch zeigt, dass der sich gebildete Niederschlag in Lösung von Beginn an der Phase K zugeordnet werden kann und keine amorphe Phase bzw. Intermediate auftreten. Für die Region 1 verhalten sich die Verläufe von  $h = 0.25 - 0.44$  ähnlich und sind im Anhang dargestellt (siehe Abbildung A.23, A.24, A.25, A.26).



**Abbildung 4.42:** 2D-Plot der Diffraktogramme gegen die Zeit für  $h = 0.22$  mit Angabe der gebildeten Phasen. 4.00 min nach der Zugabe der  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung zur  $\text{Al}_{13}$ -Lösung konnte das erste Diffraktogramm erhalten werden. Die Startzeit ist abhängig vom Pipettieren des Tropfens in den akustischen Levitator, der Wartezeit bis zur Freigabe des Röntgenstrahls sowie der Justierung des akustischen Levitators. Die grünen Linien über der Abbildung zeigen die Reflexlagen für die Phase K. Die schwarze Linie ist der Hauptreflex für die Bildung von NaCl. Die grauen Linien stellen die Reflexe von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dar und die hellgrauen Linien von  $\alpha\text{-Na}_2\text{SO}_4$ . Die gestrichelte Linie im Plot zeigt die Zeit an, wenn eine Veränderung im Verlauf auftritt. Die wechselnden Intensitäten sind eine Folge des Nachjustierens des akustischen Levitators.

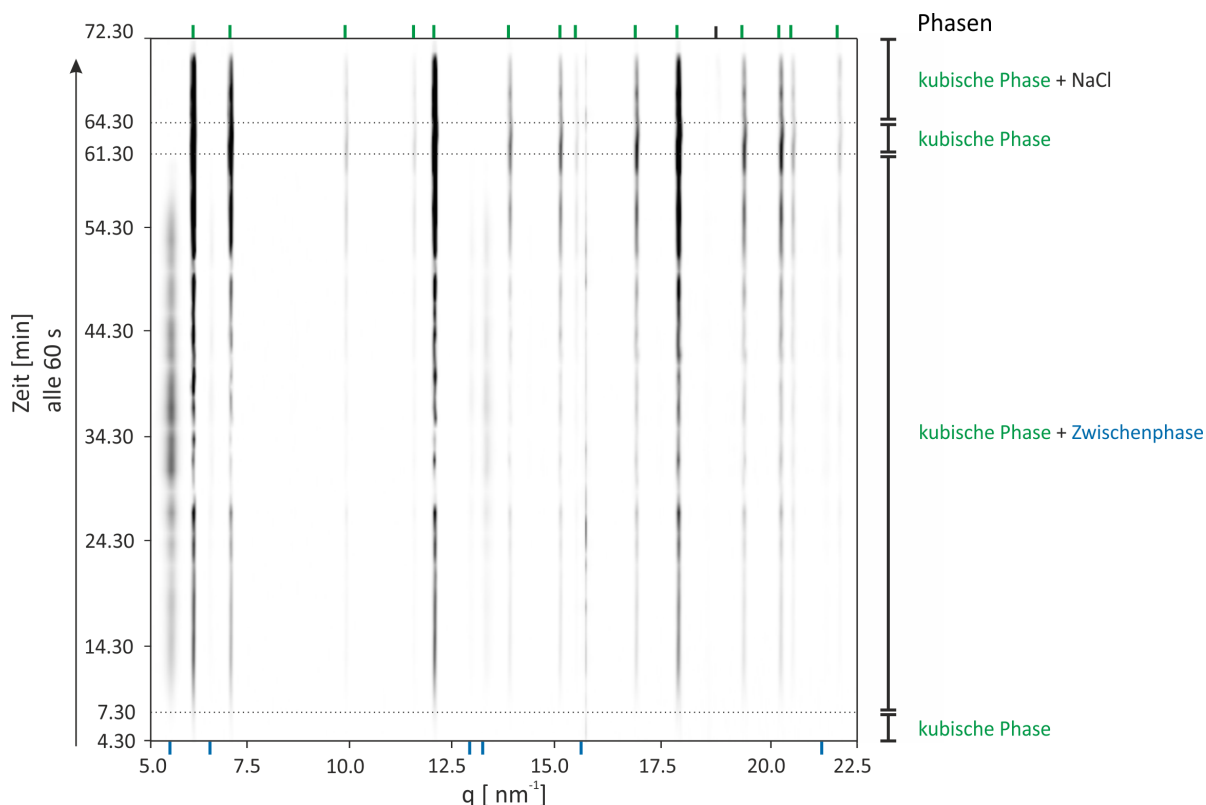
Der 2D-Plot an der Grenze zwischen Region 1 und der Übergangsphase mit  $h = 0.66$  ist in Abbildung 4.43 gezeigt. Aus Abbildung 4.39a ging hervor, dass sich ein Niederschlag zu einer Zeit von 4.18 min bildet, welcher nach einer Reaktionszeit von 76.00 min einer Mischung aus der kubischen Phase ( $\text{NaAl}_{13}(\text{SO}_4)_4$ ), der monoklinen Phase M ( $[\text{Al}_{13}(\text{SO}_4)_{43}]$ ) und ZP zugeordnet werden kann. Aus den Daten in Abbildung 4.43 geht hervor, dass nach einer Reaktionszeit von 4.30 min Reflexe für die Phase K detektiert werden. Ab einer Reaktionszeit von 7.30 min treten neben den Reflexen für die Phase K auch Reflexe für die Phase ZP auf. ZP zeigt deutlich breitere Reflexe als die Phase K bei  $q = 5.6, 6.6, 8.7, 13.5, 16.0, 22.0 \text{ nm}^{-1}$ . Nach einer Reaktionszeit von 61.30 min können nur noch Reflexe für die Phase K detektiert werden. Weitere 3.00 min später (64.00 min) treten neben den Reflexen für die Phase K auch Reflexe für NaCl auf. Die Bildung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  konnte nicht detektiert werden. Diese Ergebnisse deuten auf eine Instabilität der Phase ZP hin,

was bereits schon bei den Aufarbeitungsversuchen beobachtet wurde. Die Daten zeigen, dass die Phase ZP bei diesem Verhältnis nur in einer wasserreichen Umgebung stabil ist. Weiterhin kann die Phase ZP als eine metastabile Phase für das Al/SO<sub>4</sub>-Verhältnis  $h = 0.66$  betrachtet werden, die mit dem Verdunsten des Lösungsmittels instabil wird. Aus der frühen Bildung der Phase K lässt sich schließen, dass die Phase K bei  $h = 0.66$  das kinetisch bevorzugte Produkt ist. ZP tritt als Intermediat auf. Aufgrund der Konzentrationsänderung der Lösung im Tropfen mit dem Verdampfen des Lösungsmittels über die Zeit, ist die Phase K auch das Produkt für  $h = 0.66$ .

Das Ausbleiben der Bildung von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> während der Reaktion kann mit der Bildung der Phase ZP zusammenhängen. Zu Beginn der Reaktion ist ein Überschuss an Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vorhanden, welches die Bildung der kubischen Phase K (NaAl<sub>13</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>) vorantreibt. Jedoch verändert sich durch die Kristallisation der kubischen Phase K das Al/SO<sub>4</sub>-Verhältnis und nähert sich einem 1:1 Verhältnis. Ab diesem Zeitpunkt bildet sich die Phase ZP neben der kubischen Phase K. Das könnte darauf hinweisen, dass die Phase ZP ähnlich viele Al-Ionen wie SO<sub>4</sub>-Ionen in seine Struktur einbaut. Mit fortschreitender Zeit nimmt die Konzentration zu und die Phase ZP wird instabil. Mit dem anschließendem Abbau der Phase ZP steigen auch die Intensitäten für die Phase K, was darauf hinweist, dass ZP nicht vollständig in die Ionen (Al<sub>3</sub><sup>+</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) mit dem Entzug des Wassers zerfällt, sondern in Cluster, welche Vorläufer für die kubische Phase K sind. Somit sind keine SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ionen im Tropfen vorhanden und nur noch NaCl kann auskristallisieren.

Wie bereits erwähnt, ist das gebildete Produkt bei diesem Verhältnis im Gefäß schwer zu kontrollieren. Im Vergleich dazu zeigen alle drei in situ-Verläufe, dass sich jeweils zuerst die Phase K bildet, dann gleichzeitig die Phase ZP neben der Phase K auftritt und als Produkt nur noch die Phase K vorliegt. Auch dass keine Phase M im Tropfenexperiment zu Beginn detektiert werden kann, deutet darauf hin, dass bei  $h = 0.66$  die Bildung der Phase M erst später eintritt bzw. eine geringe Konzentration der Phase M im Vergleich zu den anderen Phasen vorliegt. Aus den ex situ-Versuchen ist nur das Produkt nach einer Zeit von 76 min gezeigt und die Reflexe für die Phase M sind sehr schwach (siehe Abbildung 4.39b).

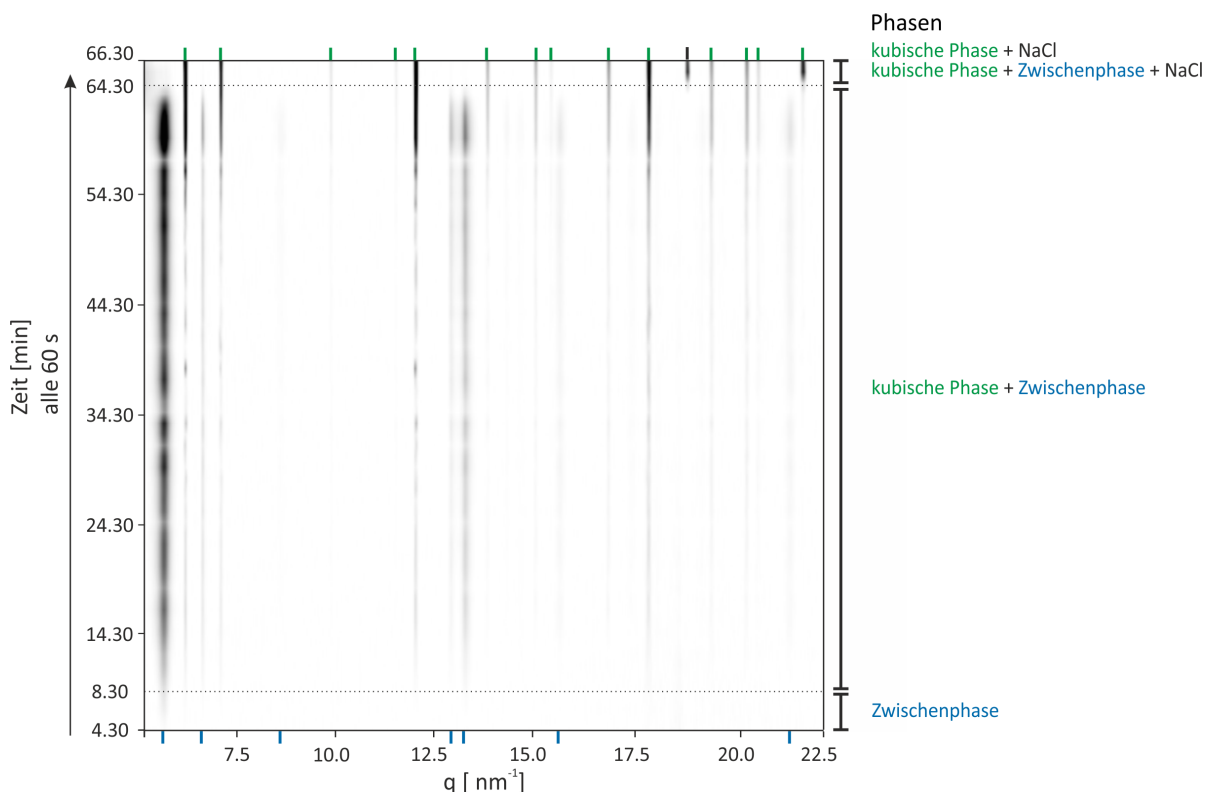
Bei einem Verhältnis von  $h = 1$  kommt es nach 2.30 min zur Niederschlagsbildung im Gefäß. Nach einer Reaktionszeit von 75.00 min treten Reflexe für die Phasen M und ZP auf (siehe Abbildung 4.39a). Hier liegt die Phase ZP als Hauptprodukt vor. Der 2D-Plot der in situ-Untersuchungen für  $h = 1$  ist in Abbildung 4.44 gezeigt. Das erste Diffraktogramm nach einer Reaktionszeit von 4.30 min zeigt Reflexe für die Phase ZP. Nach weiteren 4 min treten neben den Reflexen für die Phase ZP auch Reflexe für die Phase K auf. Ab einer Reaktionszeit von 64.30 min liegen Reflexe für die Phase K, ZP und NaCl



**Abbildung 4.43:** 2D-Plot der Diffraktogramme gegen die Zeit für  $h = 0.66$  mit Angabe der gebildeten Phasen. 4.30 min nach der Zugabe der  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung zur  $\text{Al}_{13}$ -Lösung konnte das erste Diffraktogramm erhalten werden. Die Startzeit ist abhängig vom Pipettieren des Tropfens in den akustischen Levitator, der Wartezeit bis zur Freigabe des Röntgenstrahls sowie der Justierung des akustischen Levitators. Die grünen Linien über der Abbildung zeigen die Reflexlagen für die kubische Phase  $[\text{NaAl}_{13}(\text{SO}_4)_4]$ , die blauen Linien unter der Abbildung für ZP. Die schwarze Linie ist der Hauptreflex für die Bildung von NaCl. Die gestrichelte Linie im Plot zeigt die Zeit an, wenn eine Veränderung im Verlauf auftritt. Die wechselnden Intensitäten sind eine Folge des Nachjustierens des akustischen Levitators.

vor. Das letzte Diffraktogramm nach 66.30 min zeigt nur noch Reflexe für die Phase K und NaCl. Es bildet sich kein  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Bei einem Verhältnis von  $h = 1$  kommt es nach 2.30 min zur Niederschlagsbildung im Gefäß. Nach einer Reaktionszeit von 75.00 min treten Reflexe für die Phasen M und ZP auf (siehe Abbildung 4.39a). Hier liegt die Phase ZP als Hauptprodukt vor. Der 2D-Plot der in situ-Untersuchungen für  $h = 1$  ist in Abbildung 4.44 gezeigt. Das erste Diffraktogramm nach einer Reaktionszeit von 4.30 min zeigt Reflexe für die Phase ZP. Nach weiteren 4 min treten neben den Reflexen für die Phase ZP auch Reflexe für die Phase K auf. Ab einer Reaktionszeit von 64.30 min liegen Reflexe für die Phase K, ZP und NaCl

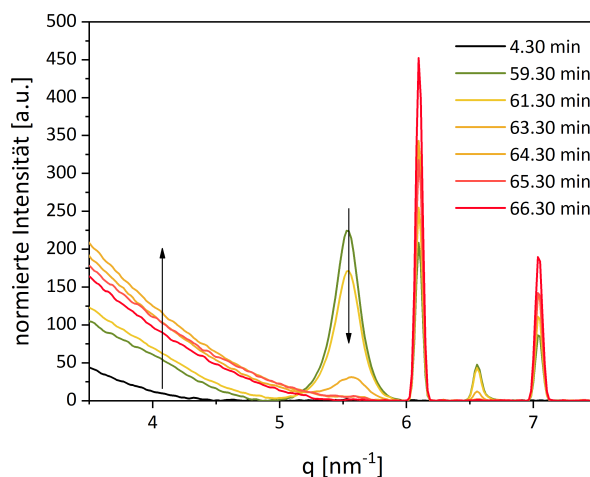


**Abbildung 4.44:** 2D-Plot der in situ-WAXS-Untersuchung gegen die Zeit für das Al/SO<sub>4</sub>-Verhältnis  $h = 1$  mit Angabe der gebildeten Phasen. 4.30 min nach der Zugabe der Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung zur Al<sub>13</sub>-Lösung konnten erste Reflexe detektiert werden. Die grünen Linien über der Abbildung zeigen die Reflexlagen für die kubische Phase, die blauen Linien unter der Abbildung die Reflexlagen für ZP. Die schwarze Linie ist der Hauptreflex für NaCl. Die gestrichelte Linie im Plot zeigt die Zeit an, wenn eine Veränderung im Verlauf auftritt. Die schwankenden Intensitäten sind eine Folge des Nachjustierens des akustischen Levitators.

vor. Das letzte Diffraktogramm nach 66.30 min zeigt nur noch Reflexe für die Phase K und NaCl. Es bildet sich kein Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Bei diesem Verhältnis  $h = 1$  zeigt sich die Phase ZP als kinetisches Produkt. Auch hier geht die Instabilität der Phase mit dem Lösungsmittelverlust einher. ZP liegt auch bei diesem Verhältnis gleichzeitig mit der Phase K vor. Die Phase K kristallisiert aus, aber für eine lange Reaktionszeit zeigen die Reflexe der Phase K nur schwache Intensitäten. Diese ist für  $h = 1$  das thermodynamisch stabile Produkt. Die frühzeitige Bildung der Phase ZP deutet darauf hin, dass das gewählte Al-Sulfat-Verhältnis (1:1) zu Beginn ideal für die Ausbildung der Phase ZP ist. Somit könnte die Phase ZP ähnliche Anteile an Al-Ionen sowie SO<sub>4</sub>-Ionen in die Struktur einbauen. Das stimmt mit den Erkenntnissen für das Verhältnis  $h = 0.66$  überein. Auch bei diesem Verhältnis verschwinden die Reflexe





**Abbildung 4.45:** Darstellung des Kleinwinkelbereichs der Pulverdiffraktogramme für das  $\text{Al}/\text{SO}_4$ -Verhältnis  $h = 1$  für die Reaktionszeit ab 59.30 min. In schwarz wurde die Startzeit von 4.30 min als Vergleich gezeigt. Der Zeitverlauf erfolgt von 59.30 min (grün) zu 66.30 min (rot). Die Pfeile zeigen die Zu- oder Abnahme der unterschiedlichen Signale mit der Zeit an.

für die Phase ZP und die Reflexe für die Phase K nehmen zu. Die Auflösung von ZP in Cluster und deren Einbau in die Phase K ist auch hier möglich, da zum einen die Reflexe der Phase K zunehmen nach dem Auflösen der Reflexe für ZP. Zum anderen ist eine Zunahme des Streubeitrags im SAXS-Bereich mit fortschreitendem Reaktionsverlauf zu erkennen (Abbildung 4.45). Ein weiterer Hinweis für den Einbau von  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen in die Struktur ist das Ausbleiben der Bildung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Im in situ-Verlauf ist deutlich zu erkennen, dass ZP die dominante Phase ist. Das traf auch auf die Untersuchung des Produktes im Reaktionsgefäß zu. Das keine Reflexe für die Phase M im Tropfenexperiment detektiert werden, deutet wie bereits bei  $h = 0.66$  auf eine spätere Bildung der Phase M hin bzw. auf eine geringe Konzentration der Phase M im Vergleich zu den anderen Phasen. Der Vergleich drei unabhängiger in situ-Verläufe zeigt aber auch, dass sich jeweils ZP als erste Phase bildet. Die zusätzliche Kristallisation der Phase K konnte zwischen 8.30 min und 51.30 min detektiert werden. Das Produkt der in situ-Untersuchung ist immer die Phase K und ein hoher Streubeitrag zu kleinen Winkeln. Dieser Unterschied zeigt zusätzlich, dass die Übergangsphase schwer zu kontrollieren ist. Weitere Untersuchungen mit USAXS könnten Aufschluss über die gebildeten Cluster geben, sowie weitere ICP-MS-Messungen über die Zusammensetzung der ZP.

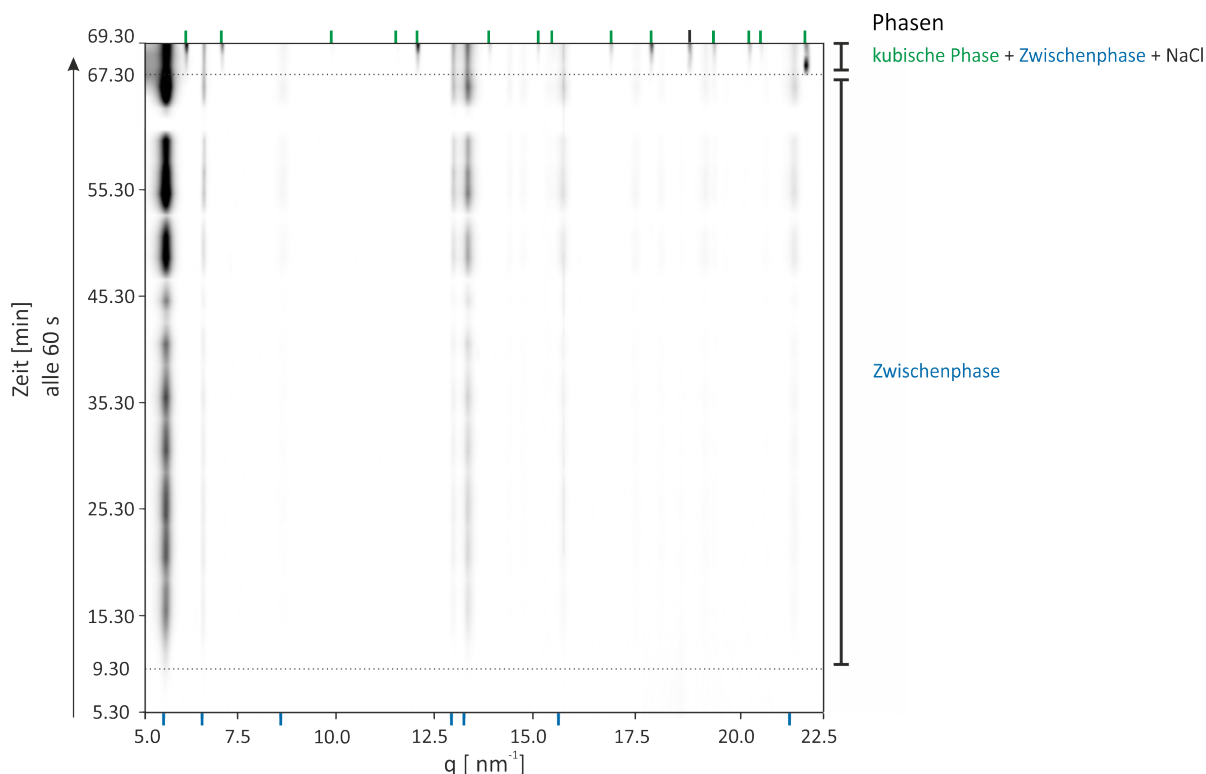
Bei einer weiteren Erhöhung des  $\text{Al}/\text{SO}_4$ -Verhältnisses auf  $h = 2$  bildet sich im Gefäß nach 4.39 min ein Niederschlag und kann nach einer Reaktionszeit von 74.00 min der Phase M und ZP zugeordnet werden (siehe Abbildung 4.39). In Abbildung 4.46

ist der 2D-Plot der in situ-Untersuchung für  $h = 2$  gezeigt. Obwohl die Bildung eines Niederschlages schon nach 4.39 min beobachtet wurde, konnten die ersten Reflexe im Diffraktogramm erst nach 9.30 min detektiert werden. Diese können ZP zugeordnet werden und bleiben bis zum Ende der Reaktion erhalten. Ab einer Reaktionszeit von 67.30 min treten Reflexe für die Phase K neben denen für ZP auf. Zur gleichen Zeit bildet sich auch NaCl. Es bildet sich kein  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Bei einem Verhältnis von  $h = 2$  ist ZP wieder das kinetisch favorisierte Produkt. Die Bildung der Phase K tritt erst sehr spät ein und bildet neben ZP das Produkt der Reaktion.

Der Streubeitrag zu kleineren Winkeln mit Ende der Reaktion nimmt zu. Der Vergleich drei in situ-Verläufe verschiedener Experimente zeigt, dass immer zuerst ZP gebildet wird und nach einer Reaktionszeit von 62.00 - 68.00 min die Phase K neben ZP auftritt. Bei  $h < 2$  war es nicht möglich, ZP im festen Zustand zu detektieren, weder in den in situ-Verläufen noch nach dem Aufarbeiten des Niederschlags im Gefäß. Doch bei diesem Al/ $\text{SO}_4$ -Verhältnis ( $h = 2$ ) liegt ZP neben der Phase K und NaCl als Feststoff zum Ende der Reaktion vor. Eine mögliche Erklärung ist, dass ZP im Verbund mit anderen Phasen, wie NaCl und der Phase K zusammen kristallisiert. Aber vermutlich hängt das Erhalten von ZP mit der Bildungszeit der Phase K zusammen. Bei diesem Verhältnis bildet sich die Phase K nach 64.30 min (bei den anderen Verläufen für  $h = 2$  nach 62.00, 68.30 min). Für  $h = 1$  bildet sich die Phase K (Bildung kubische Phase nach 8.00, 19.30 und 51.30 min) wesentlich früher neben ZP als bei  $h = 2$ . Schließlich verschwinden die Reflexe für ZP bei  $h = 1$ .

Für  $h = 2$  bleiben die Reflexe für ZP bis zum Schluss erhalten. Es könnte sein, dass beim Auflösen von ZP, die kubische Phase eine entscheidende Rolle spielt. Die kubische Phase ist wesentlich kristalliner als ZP und gilt als thermodynamisch stabiles Produkt, welches sich aus dem kinetisch favorisierten Produkt bilden könnte. Bei dem Verhältnis  $h = 2$  ist vermutlich die Ausgangssituation für die kubische Phase so eingeschränkt, dass es erst beim Verdunsten des Lösungsmittels zur Instabilität von ZP und eine Bildung der Phase K kommt. Aufgrund des Verdampfens des Lösungsmittels mit der Zeit, kann sich ZP nicht vollständig in die Cluster zersetzen und liegt somit neben der kubischen Phasen vor. Der Umwandlungsvorgang wird durch die Verdunstung unterbrochen.

Die späte Detektion kristalliner Phasen könnte bedeuten, dass die Reaktion im Tropfen durch die fehlende Konvektion des Rührfisches später startete oder eine amorphe Phase auftritt. Die monokline Phase, welche im Gefäß entsteht, kann im Tropfen nicht eindeutig detektiert werden. Ab und zu zeigt ein Diffraktogramm auch schwache Signale für die monokline Phase (siehe Anhang A.27). Diese Phase wird sprunghaft detektiert



**Abbildung 4.46:** 2D-Plot der in situ-WAXS-Untersuchung gegen die Zeit für das Al/SO<sub>4</sub>-Verhältnis  $h = 2$  mit der Angabe der gebildeten Phasen. 5.30 min nach der Zugabe der Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung zur Al<sub>13</sub>-Lösung konnte das erste Diffraktogramm erhalten werden. Die grünen Linien über der Abbildung zeigen die Reflexlagen für die kubische Phase, die blauen Linien unter der Abbildung für ZP. Die schwarze Linie ist der Hauptreflex für NaCl. Die gestrichelte Linie im Plot zeigt die Zeit an, wenn eine Veränderung im Verlauf auftritt. Die sich verändernden Intensitäten sind eine Folge des Nachjustierens des akustischen Levitators.

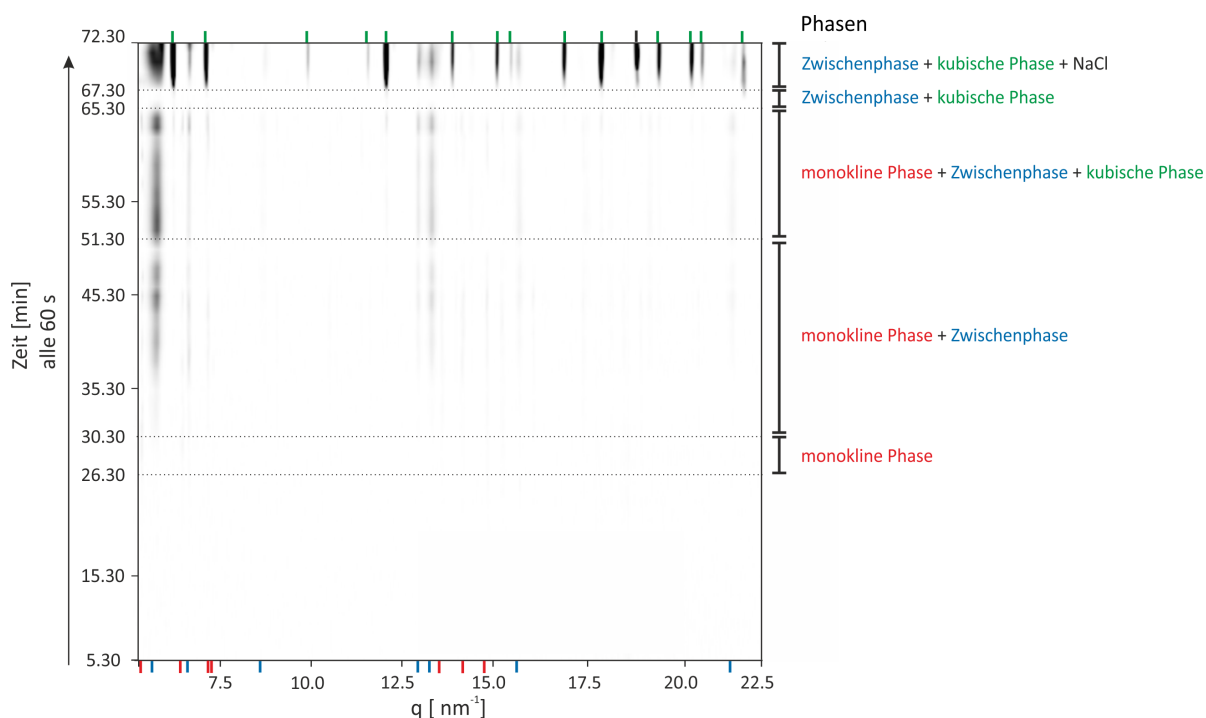
und bildet sich nicht aus ZP. Das bestätigt das Vorhandensein beider Phasen als Produkt im Gefäß. Allgemein ist festzuhalten, dass die Reflexe für die monokline Phase sehr schwach sind. Unter diesen Bedingungen scheint ZP die Phase zu sein, die im Tropfen favorisiert ausgebildet wird, obwohl im Gefäß immer Reflexe für die monokline Phase und ZP auftreten (siehe Abbildung A.19).

Das Verhältnis von  $h = 4$  zeigt im Gefäß einen Niederschlag nach 9.05 min, welcher nach einer Reaktionszeit von 65.00 min eindeutig als monokline Phase bestimmt wurde (Abbildung 4.39). Der zugehörige 2D-Plot der in situ-Untersuchung gegen die Reaktionszeit ist in Abbildung 4.47 gezeigt. Nach einer Reaktionszeit von 26.30 min treten die ersten schwachen Reflexe für die monokline Phase M (Al<sub>13</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) auf. Die späte Detektion hängt vermutlich mit der geringen Konzentration der monoklinen Phase zusammen. Vier Minuten später (30.30 min) können zusätzlich Signale für ZP detektiert werden. Die Reflexe für die monokline Phase treten auf und verschwinden wieder. Das spricht für eine

geringe Konzentration der monoklinen Phase im Tropfen. Dafür spricht auch, dass ZP in diesem Zeitintervall stabil zu detektieren ist. Ab einer Reaktionszeit von 51.00 min treten zusätzlich Reflexe für die kubische Phase ( $\text{NaAl}_{13}(\text{SO}_4)_4$ ) auf. Ab einer Reaktionszeit von 65.30 min liegen nur noch ZP und die kubische Phase vor. Zwei Minuten später (67.30 min) treten zusätzlich Signale für NaCl auf. Auch bei diesem Verhältnis tritt ein erhöhter Streubeitrag zu kleinen  $q$ -Werten bei fortschreitendem Reaktionsverlauf auf. Dieser Verlauf zeigt, dass bei diesem Verhältnis  $h = 4$  die monokline Phase das kinetisch favorisierte Produkt ist. Bei diesem Verhältnis ist die Bildung von ZP nicht favorisiert, das für eine ideale Ausgangssituation für die monokline Phase spricht. Wie in jedem Tropfenversuch ist die kubische Phase das thermodynamisch stabile Produkt. Auch hier setzt die Bildung der kubischen Phase sehr spät ein (51.30 min) mit schwachen Reflexen. Diese werden zum Ende der Reaktion hin deutlich stärker. Auch bei diesem Verhältnis ist ZP neben der kubischen Phase und NaCl ein Produkt in der festen Phase. Dieses Verhältnis scheint komplexer bei der Umwandlung der Phasen im Vergleich zu  $h \leq 2$ . Die Bildung der monoklinen Phase zu Beginn scheint unabhängig von der Bildung von ZP und bevorzugt wenn ein Überschuss an  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen vorliegt im Vergleich zu den  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen. Jedoch deuten die schwachen Reflexe sowie das sprunghafte Auftreten auf eine geringe Konzentration hin. Die Bildung von ZP tritt neben der monoklinen Phase auf. Auch bei diesem Verhältnis tritt die Bildung der kubischen Phase mit 51.30 min spät ein. Diese späte Bildung und das Erhalten von ZP zum Ende der Reaktion sind ein Hinweis für das Zusammenspiel der beiden Phasen. Auch die Bildung im SAXS-Bereich zeigt, dass größere Cluster zum Ende der Reaktion gebildet werden, welche Vorläufer für die kubische Phase sein können.

### 4.3.4 Zusammenfassung polynukleare Al-Phasen

In Abbildung 4.48 sind alle erhaltenen Ergebnisse der Tropfenversuche (ex situ- und in situ-Versuche) sowie der aufgearbeiteten Versuche für  $h = 0.22 - 4$  zusammengefasst. Die Versuche zeigen, dass das Verhältnis  $h$  ein entscheidender Faktor für die Bildung der  $\text{Al}_{13}$ -Sulfat-Phasen ist. In der Literatur wurden bisher überwiegend nur konkrete Herstellungsverfahren entweder für die monokline oder die kubische Phase angegeben.<sup>[174,180,195]</sup> Wenige Arbeiten berichten über verschiedene  $\text{Al}/\text{SO}_4$ -Verhältnisse für die direkte Fällung einer  $\text{Al}_{13}$ -Sulfat-Phase.<sup>[196,328]</sup> So berichteten Xu *et al.* 2003, dass die Fällung der Al-Sulfat-Phasen in zwei Bereiche eingeteilt werden kann.<sup>[328]</sup> Eine schnelle Fällung (innerhalb weniger Stunden) bei der überwiegend amorphe kolloidale Aluminiumhydroxide ausfallen und erst im Anschluss sich langsam kristalline  $\text{Al}_{13}$ -Sulfate bilden.<sup>[328]</sup> Die Kristallinität der Sulfate wurde nur über die Kristallbildung im SEM und nicht über XRD



**Abbildung 4.47:** 2D-Plot der in situ-Untersuchungen gegen die Zeit für das Al/SO<sub>4</sub>-Verhältnis  $h = 4$  sowie die Angabe der gebildeten Phasen. 5.30 min nach der Zugabe der Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung zur Al<sub>13</sub>-Lösung konnte das erste Diffraktogramm erhalten werden. Die grünen Linien über der Abbildung zeigen die Reflexlagen für die kubische Phase K, die blauen Linien unter der Abbildung für ZP und die roten Linien stehen für die monokline Phase M. Die schwarze Linie ist der Hauptreflex für NaCl. Die gestrichelte Linie im Plot zeigt die Zeit an, wenn eine Veränderung im Verlauf auftritt. Die schwankenden Intensitäten hängen mit dem Nachjustieren des akustischen Levitators zusammen.

bestimmt. Auch Zhang *et al.* berichteten 2006 über die Bildung einer monoklinen bzw. kubischen Phase nach einer Reaktionszeit von 12 h. Es wurden zwei Diffraktogramme der Feststoffe vereinzelt aufgenommen und nur anhand der Mikroskop-Bilder die Vergleiche zur Bildung der verschiedenen Formen beschrieben.

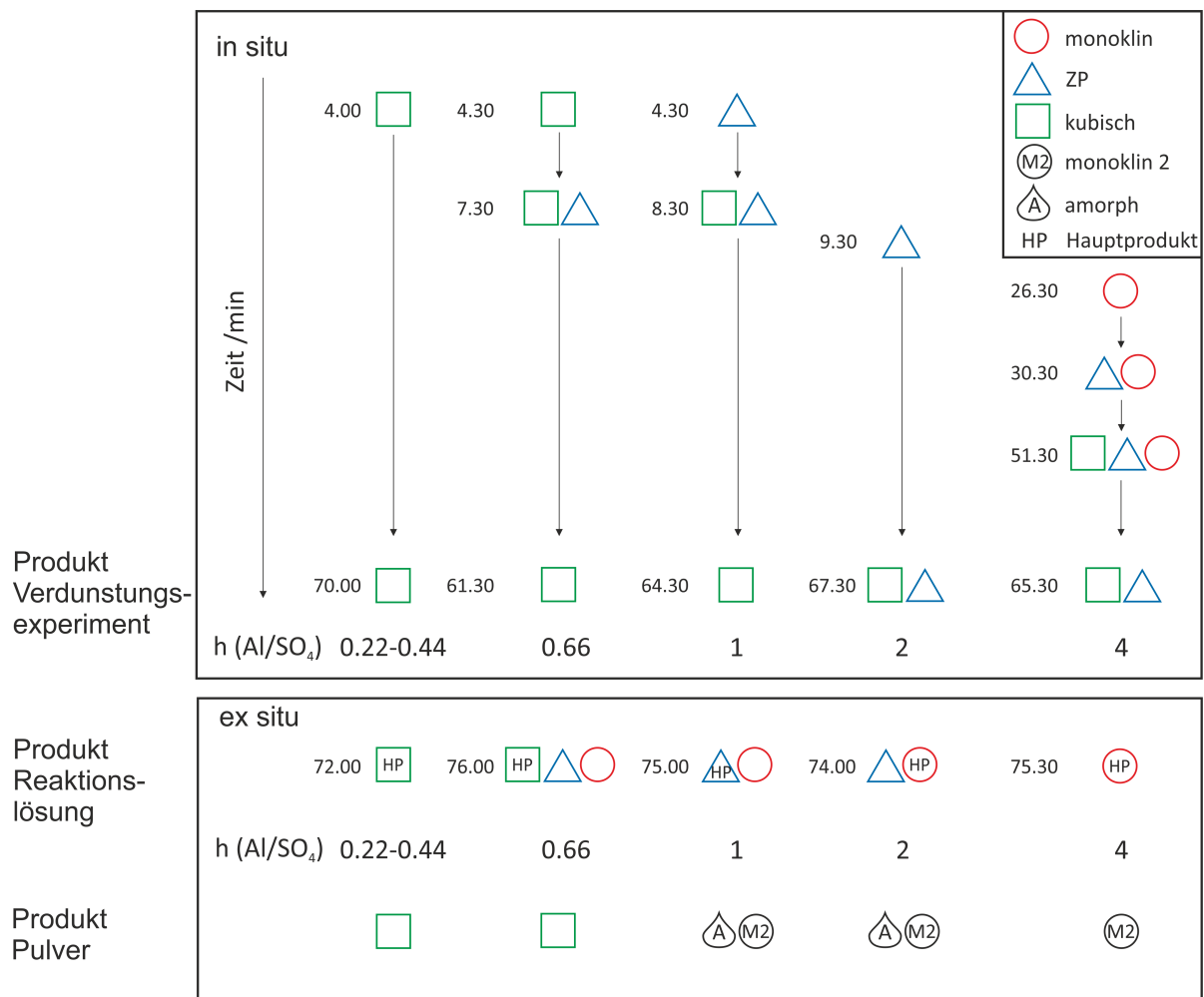
Mit den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen wurde erstmals gezeigt, dass kristalline Al<sub>13</sub>-Sulfat-Phasen schon innerhalb von ca. 70 Minuten gebildet werden. Der Vergleich mit anderen Arbeiten ist teilweise schwierig, aufgrund der längeren Kristallisationszeiten sowie der Aufarbeitung der Proben. Oft wurden Einkristalle vom Gefäßrand untersucht nach einer Standzeit von mehreren Tagen.<sup>[179,180]</sup> Jedoch spielen auch beim Verdampfen des Lösungsmittels Konzentrationsänderungen eine Rolle bei der Bildung der Phasen, wie die hier gezeigten in situ-Untersuchungen zeigen.

Die Untersuchung des Niederschlags im Reaktionsgefäß in Gegenwart des Lösungsmittels zeigt, dass bei einem Verhältnis von  $h = 0.22 - 0.44$  die kubische Phase (NaAl<sub>13</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>)

die thermodynamisch stabile Phase ist. In diesem Bereich liegt das Sulfat in einem 2.2-4.5-fachen Überschuss im Vergleich zum Aluminium vor. Aus der Literatur war bisher nur ein 3-facher Überschuss an Sulfat bekannt, der zur Ausbildung der kubischen Phase führte.<sup>[174,195,196]</sup> In dieser Arbeit konnte ein größerer Bereich für die Bildung der kubischen Phase bestimmt werden. In der Übergangsphase von  $h = 0.66 - 2$  treten jeweils Mischungen verschiedener Phasen als Produkte auf, wobei für  $h = 0.66$  die kubische Phase das Hauptprodukt, für  $h = 1$  ZP das Hauptprodukt und für  $h = 2$  die monokline Phase das Hauptprodukt ist. Auch eine weniger kristalline Phase, ZP, konnte als intermediäre Spezies erstmals detektiert werden. Für  $h = 4$  bildet sich ausschließlich die monokline Phase  $\text{Al}_{13}(\text{SO}_4)_3$  als Produkt in der Gegenwart des Lösungsmittels. Die  $\text{Al}^{3+}$ -Konzentration ist zu Beginn jedes Versuchs konstant, nur die Zugabe von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nimmt von  $h = 0.22$  zu  $h = 4$  ab und verdünnt somit die Gesamtlösung. Die Verdünnung ist der Grund für die Veränderung der Phasenbildung mit steigendem  $h$  in den ex situ-Versuchen. Diese Beobachtung kann am Besten mit dem erhöhten Na- und  $\text{SO}_4$ -Anteil in der kubischen Struktur  $\text{NaAl}_{13}(\text{SO}_4)_4$  im Vergleich zur monoklinen Struktur  $\text{Al}_{13}(\text{SO}_4)_3$  erklärt werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass für die Herstellung der monoklinen Phase meist verdünnte Lösung verwendet werden.<sup>[195,196]</sup>

Werden die Produkte aufgearbeitet, entsteht nur die kubische Phase als stabile Phase. Somit kann der Bereich, in welchem sich die kubische Phase bildet, auf  $h = 0.22 - 0.66$  erweitert werden. ZP kann nicht als kristalliner Feststoff erhalten werden, wenn die Reaktionslösung aufgearbeitet wird. ZP konnte aufgrund der geringen Güte der XRD-Daten nicht strukturell aufgeklärt werden. Weiterhin zeigt ein Vergleich der im Tropfen erhaltenen Diffraktogramme mit den aufgearbeiteten Diffraktogrammen, dass die monokline Phase M  $\text{Al}_{13}(\text{SO}_4)_3$  sich in die monokline Phase M2  $\text{Al}_{13}(\text{SO}_4)_{12}$  umwandelt. Aus der Literatur ist bekannt, dass die monokline Phase M sich in die kubische Phase umwandeln kann, wenn die Reaktionslösung für mehrere Woche stehen gelassen wird.<sup>[195,196]</sup> Eine Umwandlung von M zu M2 ist bisher in der Literatur nicht bekannt. Stabilere Kristalle könnten durch längere Kristallisationszeiten (z.B. mehrere Tage bis Wochen) in der Reaktionslösung erhalten werden.

Die Produkte der in situ-Verdunstungsexperimente im Tropfen zeigen, dass die kubische Phase bei allen Verhältnissen ( $h = 0.22 - 4$ ) entsteht. Die Konzentration ist der Haupteinflussfaktor für die kubische Phase. Wie bereits erwähnt ist die  $\text{Al}^{3+}$ -Konzentration zu Beginn jedes Versuchs konstant, nur die Zugabe von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nimmt von  $h = 0.22$  zu  $h = 4$  ab und verdünnt somit die Gesamtlösung. Im Verdunstungsexperiment im Tropfen steigt die Konzentration mit fortschreitender Zeit an, weil das Lösungsmittel verdampft. Die kubische Phase entsteht als Produkt.



**Abbildung 4.48:** Schematische Übersicht der in situ-Reaktionsverläufe und ex situ-Daten für verschiedene  $\text{Al}/\text{SO}_4$ -Verhältnisse ( $0.22 \leq h \leq 4$ ) in Abhängigkeit von der Zeit. Die gebildeten Phasen sind wie folgt dargestellt: blaues Dreieck: ZP, roter Kreis: monokline Phase, grüner Würfel: kubische Phase. Die Zahlen neben den Symbolen für die Phasen stehen für den Startpunkt der Kristallisation der jeweiligen Phase. Der Übersicht halber wurden die Verhältnisse  $h = 0.25 - 0.44$  nicht dargestellt, da sie einen ähnlichen Verlauf wie  $h = 0.22$  zeigen. Die zugehörigen Verläufe sind in Anhang (siehe Anhang A.23, A.24, A.25, A.26) gezeigt.

Weiterhin konnte in diesem Kapitel der Arbeit gezeigt werden, dass die Bildung der kristallinen Phasen in den Verdunstungsversuchen im Tropfen schon nach wenigen Minuten auftreten (kubische Phase: 4 min; monokline Phase: 26.30 min). Mit zunehmenden  $h$  bilden sich die Phasen später. Auch das konnte schon in den Niederschlagsbildungen im Gefäß beobachtet werden (siehe Abbildung 4.39a). Das hängt mit der Verdünnung der Reaktanden zusammen sowie der schwierigen Durchmischung im Tropfen. Da sehr schnell kristalline Phasen detektiert wurden, ist davon auszugehen, dass sich keine amorphen

Phase zu Beginn bilden. Jedoch kann dies aufgrund der Zeitauflösung nicht ausgeschlossen werden. Die in situ-Versuche im Tropfen zeigen, dass kurze Reaktionszeiten für die Bildung der kristallinen Phasen ausreichen. Weiterhin sind die frühen Phasen bei den Verdunstungsexperimenten auch die Hauptprodukte des jeweiligen Al/SO<sub>4</sub>-Verhältnisses im Reaktionsgefäß. Nur die Experimente für  $h = 2$  zeigen ein gegenteiliges Ergebnis. Das liegt vermutlich an der geringen Konzentration der monoklinen Phase und die somit verbundene schwierige Detektion. Es konnten Erkenntnisse über die Umwandlung der monoklinen Phase M in die kubische Phase K während der Verdunstungsexperimente erhalten werden. Die Umwandlung der monoklinen Phase M bei dem Verhältnis  $h = 4$  im Verdunstungsexperiment im Tropfen unterstützt die These, dass die monokline Phase M auch als metastabile Phase bezeichnet wird. Wang *et al.* berichteten über die Umwandlung der monoklinen Phase in die kubische Phase, wenn die monokline Phase für drei Wochen in der Reaktionslösung verblieb.<sup>[174]</sup> Auch Zhang *et al.* zeigten Mikroskopbilder von einem Reaktionsverlauf ( $h = 0.33$ ), wo nach einer Reaktionszeit von 30 min Tetraeder (kubische Form) und lange dünne Nadeln (monokline Phase) zu sehen sind und sich nach einer Stunde nur noch Tetraeder zeigten.<sup>[196]</sup> In beiden Fällen ist die Schlussfolgerung, dass sich die monokline Phase zu Gunsten der kubischen Phase auflöst (Ostwald-Reifung). Aus den in situ-Ergebnissen der vorliegenden Arbeit geht hervor, dass die monokline Phase sich zwar in die kubische Phase umwandelt, aber zeitgleich auch ein weniger kristallines Produkt (ZP) gebildet wird. Das zeigt, dass keine direkte Umwandlung der monoklinen Phase M in die kubische Phase auftritt, sondern eine metastabile Phase, ZP, im Reaktionsmechanismus auftritt. Somit ist von einem mehrstufigen Umwandlungsmechanismus auszugehen. Zu Beginn bildet sich die monokline Phase. Ab einer entsprechenden Konzentration bildet sich neben M auch ZP und nach einer weiteren Konzentrationssteigerung auch K. Die monokline Phase wird instabil mit dem Lösungsmittelverlust, wie auch ZP. ZP zerfällt teilweise in Cluster, welche Bausteine für die kubische Phase sind. Tritt die Bildung der kubischen Phase frühzeitig ein, wird ZP vollständig abgebaut und in die kubische Phase umgewandelt. Der Übergang einer kristallinen Phase (M) zu einer weniger kristallinen Phase (ZP) und der Übergang von ZP zu einer kristallinen Phase (K) kann über die Konzentrationsveränderungen und den sich damit ständig verändernden Bedingungen erklärt werden.

Die Verdunstungsexperimente im Tropfen lassen eine mögliche Interpretation der Zusammensetzung für ZP zu. ZP bindet vermutlich einen hohen Anteil von Sulfat, da gerade zum Ende der Reaktionen, wenn sich ZP gebildet hat (ab  $h = 0.66$ ), kein Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kristallisiert, sondern nur noch NaCl kristallisiert. Weiterhin liegt die Vermutung nahe, dass ZP ähnliche Anteile an Al- und Sulfat-Ionen in dessen Struktur einbaut. Ein



Hinweis darauf ist, dass ZP bevorzugt bei einem Verhältnis von  $h \geq 1$  gebildet wird. Das ZP auch bei  $h = 0.66$  gebildet wird, kann darauf zurückgeführt werden, dass durch die Bildung der kubischen Phase zu Beginn das Al/SO<sub>4</sub>-Verhältnis in der Lösung sich einem Verhältnis von 1:1 annähert und somit ZP kristallisieren kann. ZP scheint nicht so konzentrationsabhängig von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu sein, wie die kubische Phase und wird vermutlich nur einen kleinen Anteil von Na oder keines in seine Struktur einbauen. Jedoch ist ZP stark abhängig von der wässrigen Umgebung und ist instabil bei Wasserentzug. ZP zerfällt bei Wasserentzug vermutlich zu Clustern, die nicht kristallin sind. Das könnte erklären, warum bisher diese Phase selten detektiert wurde.<sup>[186]</sup> Jedoch konnte die Struktur ZP nicht aufgeklärt werden und bedarf weiterer Charakterisierung. Eine Möglichkeit wäre über ICP-MS-Messungen an der Zwischenphase ZP erste Informationen über die Al- und S-Gehalte der Struktur zu bekommen. Da die ZP nur im wässrigen Medium stabil ist bzw. als feste Phase mit Nebenprodukten entstehen, müssten diese Experimente zeitaufgelösten WAXS-Untersuchungen kombiniert werden, um auch die genaue Phasenzusammensetzung des Produktes zu kennen.



## 4.4 Zusammenfassende Diskussion

Das Verständnis der Bildungsmechanismen von Metalloxiden in wässrigem Medium ist bis heute lückenhaft. Neben der Charakterisierung der Produkte, steht insbesondere die Detektion von intermediären Spezies, die einen Einfluss auf den Reaktionsmechanismus haben, im Vordergrund. Die Identifizierung solcher Intermediate kann nur mit den Entwicklungen von Versuchsaufbauten ermöglicht werden, die eine hinreichende Zeitauflösung bieten. Kontrollierte Bedingungen der Kristallisation sowie schnelle Detektoren sind die Grundvoraussetzungen für die Detektion und idealerweise die Isolation von Intermediaten. Zeitaufgelöste Untersuchungen ermöglichen die Aufklärung von Reaktionspfaden. Insbesondere die Kopplung von mehreren analytischen Methoden mit einer geeigneten Probenumgebung geben simultane Informationen über unterschiedliche Eigenschaften des gebildeten Materials. Ein idealer Probehälter ist der akustische Levitator.<sup>[265]</sup> Neben der Einstellung der Luftfeuchte und der Temperatur kann die Kristallisation eines Tropfens von wenigen  $\mu\text{L}$  kontrolliert werden, ohne den Einfluss einer Gefäßwand zu betrachten. Ein weiterer Vorteil dieses Probehalters ist das Ausbleiben einer Kontamination durch die vorherige Probe. Somit sind auch Probensysteme analysierbar, welche Bulkphasen als Intermediate bilden und als Produkte Nanopartikel im Reaktionsmechanismus aufweisen.

Die Kombination von zeitaufgelösten SAXS-Untersuchungen an einem Eisensystem mit dem akustischen Levitator wurden bisher nur in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt.<sup>[329]</sup> Es wurde die Bildung von Mesokristallen in Toluol ausgehend von Maghemit-Nanopartikeln, welche durch Ölsäure stabilisiert sind, beschrieben. Es wurden keine Bildungsmechanismen der Nanopartikel untersucht, sondern ausschließlich die Zusammenlagerung der Nanopartikel zu Mesokristallen in einem organischen Lösungsmittel.

Die Bildung von Magnetit-Nanopartikeln im wässrigen System folgt einem komplexen Reaktionsmechanismus, abhängig von den Synthesebedingungen.<sup>[222]</sup> Es treten verschiedene Intermediate auf, die individuelle Nukleations- und Wachstumsmechanismen aufweisen. Die Detektion der gesamten Reaktionslösung über zeitaufgelöste Untersuchungen in Kombination mit ex situ-Untersuchungen geben ein Gesamtbild über die vorliegenden Bildungsmechanismen. In dieser Arbeit wurden röntgenbasierte zeitaufgelöste Untersuchungen mit Hilfe eines akustischen Levitators an einem Eisenoxidsystem im wässrigen Medium durchgeführt. Erstmals wurde eine simultane Detektion von SAXS- und XANES-Aufnahmen am levitierten Tropfen für ein Eisensystem durchgeführt. Die erhaltenen Daten wurden durch zeitaufgelöste WAXS- und Raman-Untersuchungen sowie Mößbauer-Spektroskopie und TEM-Aufnahmen unterstützt. Die Herstellung der Eisenoxidnanopartikel basiert auf einer stabilisator-unterstützten Synthese. In den bisherigen

Arbeiten, in denen Triethanolamin als Stabilisator und Base verwendet wurde, wurden nur die Produkte charakterisiert und es wurde nur eine geringe Abwandlung der Syntheseparameter durchgeführt.<sup>[120,121]</sup>

In dieser Arbeit wurden erstmals Reaktionsmechanismen für verschiedene Fe(II)/Fe(III)-Verhältnisse ( $F = [\text{Fe(III)}] / ([\text{Fe(II)}] + [\text{Fe(III)}])$ ,  $F = 0, 0.5, 1$ ) aufgestellt sowie die Zugabe einer HCl-Lösung für  $F = 0.5$  untersucht. Die Produkte reichen von Eisenoxidhydroxiden bis zu Eisenoxiden. Abhängig vom eingesetzten Eisenvorläufer umfassen die Reaktionsmechanismen drei bis sechs Phasen und zeigen intermediäre Strukturen. Aus den vereinfachten Versuchen mit nur einem Eisenvorläufer wurden mögliche Intermediate für die komplexeren Eisensysteme identifiziert. Somit konnten Intermediate charakterisiert werden und der Einfluss durch Änderungen von verschiedenen Parametern wie der Einsatz von HCl auf die Bildung von Magnetit-Nanopartikeln untersucht werden. Die Bildung des Eisenoxids im wässrigen Medium ist im Wesentlichen von folgenden Parametern abhängig: dem OH/Fe-Verhältnis, dem Fe(II)/Fe(III)-Verhältnis, den eingesetzten Eisensalze und dem Zusatz eines Stabilisators. Die Bestimmung von Reaktionsmechanismen kann über die Änderung der verschiedenen Parameter erfolgen. Jedoch ist der Vergleich verschiedener Arbeiten sehr schwierig, da die verwendeten Syntheseparameter unterschiedlich von Veröffentlichung zu Veröffentlichung sind. Beispielsweise stellten die Gruppe um Refait und Ruby Zusammenhänge her für die Bildung von Eisenoxiden und GR-Verbindungen unter Verwendung von Basen wie NaOH oder  $\text{NH}_3$  und unterschiedlichen Fe(II)/Fe(III)-Verhältnissen.<sup>[59,74]</sup> Oft wurden nur die Produkte charakterisiert und eine Reaktion über 5 h bei gleichmäßiger Basentitration verfolgt. Reaktionsmechanismen können abgeleitet werden indem: i) Die Reaktanten werden zu Beginn gemischt und in Abhängigkeit von der Reaktionszeit werden die verschiedenen intermediären Spezies und Produkte charakterisiert.<sup>[76,232,233,238,306,329]</sup> Der Vorteil dieser Reaktion ist die Probennahme aus einem angesetzten Versuch. ii) Das Ansetzen einer Versuchsreihe mit verschiedenen Parametern (Verändern von Verhältnissen, Reaktionszeiten,...) und anschließender Charakterisierung gibt die Möglichkeit auch ein größeres Volumen herzustellen, wenn beispielsweise größere Probenmengen für eine Methode, wie beispielsweise in einem Mikrojet, verwendet werden. (z.B. XPS-Messungen)<sup>[62,104,330]</sup>

Die Bildung von Akaganeit-Nanopartikeln für  $F = 0$  erfolgte nach der Betrachtungsweise i) innerhalb von wenigen Minuten (siehe 4.1.1 auf Seite 64). Meist wird die gezwungene Hydrolyse bei Temperaturen von 80 - 150 °C zwischen 2 - 48 h durchgeführt.<sup>[28]</sup> Andere Arbeiten zeigen aber auch, dass die Bildung von kristallinem Akaganeit innerhalb von 2 - 10 min in einem Temperaturbereich von 100-115 °C einsetzt.<sup>[306,331]</sup> Die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse zur Bildung von Akaganeit innerhalb von 4 - 10 min stimmt

mit den in der Literatur bekannten Zeiten überein. Weiterführende Experimente wären die Detektion der Bildung von Akaganeit unter Temperatureinfluss direkt im Tropfen im akustischen Levitator mit einer besseren Zeitauflösung ( $< 20$  s) an anderen Synchrotronen. Die Zugabe von TREA zum Eisensystem bewirkt eine Dechlorierung der Struktur innerhalb von einer Minute. Der Austausch der Chlorid-Ionen erfolgte in der Literatur meist über mehrere Tage in wässrigen Laugen wie NaOH oder in  $H_2O$  mit anschließender Aufarbeitung.<sup>[16,274]</sup> Somit eignet sich TREA ideal zum Dechlorieren von Materialien und könnte einen Beitrag zur Chlorid-Entfernung von korrosionsbeschädigten Materialien liefern.

Der Reaktionsmechanismus der Grünen Rost-Spezies GR-TREA für  $F = 1$  erfolgte ebenfalls über die Betrachtungsweise i). Durch die Zugabe einer TREA-Lösung zur erhitzten Eisen(II)-chlorid-Lösung konnte erstmals GR-TREA als Produkt erhalten werden. Unter den Synthesebedingungen konnte gezeigt werden, dass sich diese GR-Verbindung mit zunehmender Oxidation unter Änderung der Struktur auflöst (siehe 4.1.2 auf Seite 69). Die Bildung von GR ausgehend von Fe(II)-Ionen ist über die Bildung von Eisen(II)-hydroxid bekannt.<sup>[138]</sup> Jedoch konnte  $Fe(OH)_2$  über keine Methode detektiert werden. Vermutlich ist die Bildung und Umwandlung so schnell, dass Untersuchungen mit einer höheren Zeitauflösung ( $< 20$  s) an anderen Synchrotronen Hinweise auf die Bildung von  $Fe(OH)_2$  geben würden. Zeitaufgelöste Untersuchungen zur Bildung von GR-TREA sind in der Literatur bisher nicht bekannt. Aufgrund der Instabilität bei der Aufarbeitung des Produktes GR-TREA konnten nur Diffraktogramme in Reaktionslösung aufgenommen werden. Im Vergleich zu anderen GR-Verbindungen zeigt GR-TREA ein typisches Diffraktogramm sowie ein typisches Mößbauer-Spektrum. Mit diesen Untersuchungen konnte erstmals eine GR-TREA-Spezies in Lösung detektiert werden und ein Diffraktogramm als Fingerprint erhalten werden, welches bei der Aufklärung komplexerer Systeme wie die Mischung von Fe(II)- und Fe(III)-Salzen genutzt werden. Ein weiterer Ansatz, wäre ein möglicher Versuchsaufbau unter Luftausschluss, um ex situ-Untersuchungen an der GR-TREA-Verbindung zu ermöglichen. Dieser sollte kompakt und transportabel sein, damit auch Untersuchungen am Synchrotron möglich sind.

Der Reaktionsmechanismus für komplexere Systeme wie den Einsatz von zwei Eisenspezies im wässrigen Medium führte auch nach der Betrachtungsweise i) zu Magnetit-Nanopartikeln. Es wurden durch die zeitaufgelösten Untersuchungen für  $F = 0.5$  zwei Intermediate detektiert. Es handelt sich dabei um Akaganeit und GR-TREA. Akaganeit wird in der Literatur nur selten als Zwischenstufe bei der Magnetitbildung diskutiert. Eine Veröffentlichung auf der Basis von ex situ-Untersuchungen zeigt die Bildung von Akaganeit bei einem geringen OH/Fe-Verhältnis.<sup>[104]</sup> Die Bildung und Umwandlung

von GR zu Magnetit wird typischerweise über einen Auflösungs-/ Rekrystallisationsmechanismus beschrieben, wenn NaOH als Base verwendet wird.<sup>[59,76]</sup> Die Bildung von  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , Ferrihydrit oder amorpher Zwischenphasen können nicht ausgeschlossen werden.<sup>[10,101]</sup> Meist ist die gebildete Magnetit-Phase in der Größenordnung von mehreren Mikrometern, wenn diese über eine GR-Phase entstanden sind.<sup>[59,76]</sup> Ein Bildungsmechanismus von Magnetit-Nanopartikeln kleiner 20 nm ausgehend von zwei Eisensalzen im wässrigen Medium über eine Bulkphase wurde bisher nicht veröffentlicht. Der Fokus der meisten Publikationen liegt nur auf den Produkten, jedoch nicht unter welchen Bedingungen diese Materialien entstehen. Weiterhin wurden bisher keine Bildungsmechanismen von Magnetit-Nanopartikeln unter Einsatz von TREA als Base veröffentlicht. Bisherige Bildungsmechanismen für kristallines Magnetit/Maghemit wurden oft unter Zutropfen von einer Base beschrieben, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu reduzieren.<sup>[76,104]</sup> Aus den erhaltenen Daten ist jedoch die eindeutige Zuordnung zu Magnetit, nicht-stöchiometrischem Magnetit (teilweise Oxidation) oder Maghemit (vollständige Oxidation) nicht möglich. Als ein Ausblick, würden Untersuchungen mit einer höheren Zeitauflösung ( $< 1$  min) die vorliegenden Wachstumsmechanismen noch detaillierter aufzeigen.

Die Zugabe einer HCl-Lösung zur Eisenvorläuferlösung ( $F = 0.5$ ) führte unter Reduzierung der Intermediate auch zur Bildung von Magnetit-Nanopartikeln. Die Bildung von Akaganeit konnte durch die Zugabe der HCl unterdrückt werden.<sup>[304,305]</sup> Nur GR-TREA konnte als Intermediat detektiert werden, welches sich vermutlich auch über einen Auflösungs-/ Rekrystallisationsmechanismus in Magnetit umwandelt. Die Zugabe der HCl hat noch einen weiteren Einfluss auf die Reaktion. Die gebildeten finalen Nanopartikel sind kleiner im Vergleich zum Versuch ohne HCl (HCl:  $r_G = 5.7$  nm; ohne HCl:  $r_G = 6.8$  nm). Die Triebkraft für den Auflösungs-/ Rekrystallisationsmechanismus beim Wachstum beruht auf der Oberflächenspannung.<sup>[98]</sup> Die zusätzlichen Chlorid-Ionen in der Lösung verringern die Oberflächenspannung und verringern das Wachstum im Vergleich zum Versuch ohne HCl.<sup>[99]</sup> Ein mögliches Wachstum während der Reaktionszeit ist nicht auszuschließen. Im Vergleich zu den Versuchen ohne HCl ist das Wachstum der Nanopartikel geringer. Auch in diesem Syntheseansatz würden Untersuchungen mit einer höheren Zeitauflösung ( $< 1$  min) die vorliegenden Wachstumsstudien detaillierter aufzeigen.

Es wurde ein optimierter Aufbau für Eisensysteme entwickelt, der mit verschiedenen Methoden gekoppelt werden kann. Die Herausforderung lag in der Optimierung der Streuexperiment sowie der XANES-Untersuchungen bei einer Energie von 7 keV. Die erstmalige simultane Detektion von SAXS- und XANES-Aufnahmen an einem Eisenoxid-

System gibt die Möglichkeit, das entwickelte Konzept auf andere Eisenoxid-Systeme zu übertragen und Einblicke in schnellere Bildungsmechanismen von anderen Eisenoxiden, wie die Zugabe von NaOH als Base zu bekommen. Das Konzept kann ebenfalls auf Bildungsmechanismen für andere Metalloxide erweitert werden. In der Literatur sind bereits Kopplungen von mehreren Methoden an oxidischen Strukturen bekannt. Beispielsweise die Kopplung von EXAFS und Raman an  $\text{SnO}_2$ -Nanopartikeln in ethanolschen Lösung,<sup>[238]</sup> die simultane Detektion von WAXS- und XANES/EXAFS-Daten von Cobaltoxid-Nanopartikeln in ethanolischen Lösungen<sup>[332]</sup> oder die Kombination von SAXS und WAXS von  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln unter superkritischen Bedingungen.<sup>[233]</sup> Die Kopplung von SAXS und XANES in der Kombination mit einem akustischen Levitator wurde erstmals an Goldnanopartikeln publiziert.<sup>[267]</sup> Die hier vorliegende Arbeit zeigt, dass diese Kopplung auch auf eisenhaltige Metalloxide übertragen werden kann und auch für weitere Metalloxide zugänglich ist.

Für die Detektion der frühen Spezies der Akaganeit-Bildung wurden Synthesen bei Raumtemperatur nach der Betrachtungsweise ii) durchgeführt. Für die Kopplung eines Mikrojets mit der Photoelektronenspektroskopie wurde ein größeres Volumen an Lösungsmittel gebraucht sowie eine Stabilität der Reaktionslösung und der vorliegenden Spezies für mehrere Stunden. Die Hydrolysereaktion von  $\text{FeCl}_3$  und NaOH wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Die in Abschnitt 4.2 vorgestellte Arbeit zeigt erstmals Photoelektronen-Spektren von Eisen-oxo-Oligomeren in wässriger Lösung für  $l = 0.25$ . Die Untersuchungen wurden durch SAXS-, Raman- und pH-Wert-Daten unterstützt. In der Literatur wurden bisher Systeme mit einem OH/Fe-Verhältnis von  $l \geq 0.5$  verwendet, jedoch zeigen nur wenige Arbeiten die Bildung der frühen Eisen-oxo-spezies bei  $l \leq 0.5$ , die für den Bildungsprozess von  $\beta\text{-FeOOH}$  wichtig sind.<sup>[10,29,30]</sup> In dieser Arbeit wurden die gebildeten Spezies direkt in wässriger Lösung für die OH/Fe-Verhältnisse  $0 < l < 0.5$  über die Kombination mit einem Mikrojet verfolgt. Ab einem Verhältnis von  $l = 0.25$  wurde eine Eisen-oxo-Spezies detektiert. Es konnte eine Elektronen-Bindungsenergie für die niedrigste Ionisationsenergie der Eisen-oxo-Oligomere sowie die tiefen Valenzenergien bestimmt werden. Über die Kombination von nicht- und resonanter Photoelektronenspektroskopie an der O 1s- und Fe 2p-Kante, konnte der Charakter der überlappenden Eisen-Sauerstoff-Orbitale identifiziert werden. Es konnte eine deutliche Absorptionsbande für die Eisen-oxo-Oligomere bei 529 eV (für O 1s) und bei 709 eV (für Fe 2p) in den Absorptionsspektren erhalten werden, welche auf den Partial-Elektronenausbeute-Röntgen-Absorptionsspektren (PEY-XA-Spektren) basieren. Die Bildung von Oligomeren wurde über SAXS- und Raman-Untersuchungen bestätigt. Das lineare Verhalten des pH-Wertes in der Nähe von  $l = 0.25$  deutet die zunehmende Hydrolyse und die Bildung

von Oligomeren-Spezies an. Die Signale der Oligomeren-Spezies sind nur von kurzer Lebensdauer und setzen sich mit Zunahme des OH/Fe-Verhältnisses zu Nanopartikeln um ( $l = 0.3$ ). Die Betrachtung der Ramanspektren unterstützt die Bildung eines Eisen-oxo-Oligomers, denn im Übergangsbereich  $l = 0.25$  entstehen Fe-O- und Fe-O-Fe-Banden. Für die Charakterisierung der Oligomere für  $l = 0.25$  wären theoretische Berechnungen nützlich. Eine andere Möglichkeit für die Charakterisierung wäre die Ionen-Mobilitäts-Massenspektrometrie, welche eine weiche Ionisierung aufweist.<sup>[325]</sup> Dieser Abschnitt zeigte die Bildung einer intermediären Spezies mit einer kurzen Lebensdauer in dem Bildungsmechanismus von Akaganeit-Nanopartikeln.

Die Bildungs- und Wachstumsprozesse von Eisenoxiden verlaufen auch über Kondensationsreaktionen wie die Bildung von Aluminiumhydroxiden/-oxiden.<sup>[152]</sup> Der Austausch des Eisens durch Aluminium in einer GR-SO<sub>4</sub>-Verbindung sowie in Magnetit wird ebenfalls in der Literatur beschrieben.<sup>[47,156,333]</sup> Im Bildungsmechanismus bei den Aluminiumoxiden/-hydroxiden ist der Al<sub>13</sub>-Cluster eine der intermediären Spezies.<sup>[162,163]</sup> Die Beschreibung solcher Cluster direkt in Lösung ist sehr selten. <sup>27</sup>Al-NMR-Untersuchungen und massenspektrometrische Untersuchungen gaben Hinweise auf die möglichen vorliegenden Spezies in Lösung.<sup>[167,170–172]</sup> Erste kristallographische Untersuchungen an Al<sub>13</sub>-Clustern erfolgten erstmals 1960, indem die Al<sub>13</sub>-Cluster in der Gegenwart einer sulfathaltigen-Lösung als Aluminiumsulfat-Cluster bei Raumtemperatur kristallisiert wurden.<sup>[162,163]</sup> Das war der erste indirekte Beweis für die vorliegende Al<sub>13</sub>-Spezies und war für die Beschreibung der Bildung von Aluminiumoxiden/-hydroxiden von besonderem Interesse. Die kristallographische Beschreibung der Strukturen erfolgte bisher nur an aufgearbeiteten Al<sub>13</sub>-Clustern. In der Literatur wurden bisher überwiegend nur Herstellungsverfahren vorgestellt, die als Produkt zu einer Al<sub>13</sub>-Phase führten (monoklin/kubisch).<sup>[174,180,195]</sup> Zu den Parametern, die die Synthese beeinflussen zählen: Konzentrationen des Aluminiumsalzes, das OH/Al-Verhältnis, das Al/SO<sub>4</sub>-Verhältnis, die Temperatur sowie die Standzeit.<sup>[159,187]</sup> Wenige Arbeiten berichten über den Einfluss der Variation des Al/SO<sub>4</sub>-Verhältnisses auf die direkte Fällung einer Al<sub>13</sub>-Sulfat-Phase.<sup>[196,328]</sup> Xu *et al.* berichtete, dass die Fällung der Al<sub>13</sub>-Sulfat-Phasen in zwei Bereiche aufgeteilt werden kann: (i) die schnelle Fällung amorpher Kolloide innerhalb weniger Stunden und ii) die langsame Kristallisation von Al<sub>13</sub>-Sulfat-Phasen.<sup>[328]</sup> Die Kristallinität der Phasen wurde nur über die Kristallbildung im SEM und nicht über XRD bestimmt.

In dieser Arbeit wurden erstmals in situ-Untersuchungen der Kristallisation von Aluminiumsulfaten Al<sub>13</sub>SO<sub>4</sub> direkt in Lösung vorgenommen. Somit sollen die Bildung von kristallinen Intermediaten und deren Beginn der Kristallisation in Abhängigkeit von dem Al/SO<sub>4</sub>-Verhältnis für  $h = 0.22 - 4$  näher beschrieben werden.



Es wurden zu Beginn drei Produkte miteinander verglichen. Produkt 1) bildet sich in der Reaktionslösung nach ca. 70 min und wird mittels WAXS in der Reaktionslösung untersucht. Werden diese Reaktionslösungen aufgearbeitet, wird Produkt 2) erhalten, der aufgearbeitete Feststoff. Produkt 3 entsteht auf folgendem Weg: Kurz nachdem die sulfathaltige Lösung zur  $\text{Al}_{13}$ -Lösung gegeben wird, wird ein Tropfen in den akustischen Levitator pipettiert und der Tropfen über in situ-WAXS untersucht. Nach ca. 70 min entsteht beim Eintrocknen des Lösungsmittels Produkt 3.

Die Bildung von kristallinen  $\text{Al}_{13}$ -Sulfat-Phasen konnte für alle Verhältnisse innerhalb von ca. 70 min gezeigt werden. Die Untersuchung des Niederschlages innerhalb der Reaktionslösung im Gefäß zeigt, dass für  $h = 0.22 - 0.44$  die kubische Phase ( $\text{NaAl}_{13}(\text{SO}_4)_4$ ) erhalten wurde (siehe Abschnitt 4.3). In der Literatur wurde bisher nur ein 3-facher Überschuss an Sulfat für die Ausbildung der kubischen Phase beschrieben.<sup>[174,195,196]</sup> Mit den erhaltenen Ergebnissen konnte ein größerer Bereich für die Bildung der kubischen Phase bestimmt werden (2.2 - 4.5-fachen Überschuss). Im Bereich  $h = 0.66 - 2$  können verschiedene Produkte detektiert werden. Die Hauptprodukte für  $h = 0.66$ ,  $h = 1$  und  $h = 2$  sind die kubische Phase (K), die Zwischenphase (ZP) und die monokline Phase (M,  $\text{Al}_{13}(\text{SO}_4)_3$ ). Für  $h = 4$  bildet sich die monokline Phase (M). Der Grund für die unterschiedlichen Phasen ist die Verdünnung der Gesamtlösung mit zunehmendem  $h$ . In der Literatur wird für die Herstellung der monoklinen Phase (aufgearbeitet, nach mehreren Stunden getrocknet) meist verdünnte Lösung verwendet und stimmt mit den hier erhaltenen Ergebnissen für die Reaktionslösung überein.<sup>[195,196]</sup> ZP ist im Vergleich zu den anderen Phasen (M, K) weniger kristallin.

Die Aufarbeitung der Reaktionslösungen für  $h = 0.22 - 4$  zeigt die Phase K als stabile Phase. Das Produkt für  $h = 0.66$  ist jetzt die reine kubische Phase. Die weniger kristalline Phase ZP kann nicht als kristalliner Feststoff erhalten werden, wenn die Reaktionslösung aufgearbeitet wird. ZP konnte somit nicht strukturell aufgeklärt werden. Auch die monokline Phase M ist bei der Aufarbeitung nicht stabil und wandelt sich in die monokline Phase M2 ( $\text{Al}_{13}(\text{SO}_4)_{12}$ ) mit einem erhöhten Sulfatanteil um. Zhang *et al.* beschrieben, dass die monokline Phase M sich in die kubische Phase umwandeln kann, wenn die Reaktionslösung für mehrere Woche stehen gelassen wird.<sup>[195,196]</sup> Eine Umwandlung von M zu M2 wurde bisher in der Literatur nicht beschrieben. Der Erhalt von stabileren Kristallen der Phase M könnte durch längere Kristallisationszeiten (z.B. mehrere Tage bis Wochen) in der Reaktionslösung gelingen.

Der Vergleich zu den Produkten der Verdunstungsexperimente zeigt, dass die kubische Phase bei allen Verhältnissen ( $h = 0.22 - 4$ ) entsteht. Die Konzentration der Sulfationen ist der Haupteinflussfaktor für die Bildung der Phase K. Wie bereits zuvor beschrie-

ben, ist die Konzentration der Al(III)-Ionen zu Beginn jedes Versuchs konstant. Die Zugabe von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nimmt mit steigendem  $h$  zu und führt zu einer Verdünnung der Gesamtlösung. Im Verdunstungsexperiment im Tropfen steigt jedoch die Konzentration mit fortschreitender Zeit, aufgrund der Verdampfung des Lösungsmittels.

Die Reaktionsverläufe der Verdunstungsexperimente zeigen, dass sich kristalline Phasen innerhalb weniger Minuten bilden und mit zunehmenden  $h$  sich die Bildung verlangsamt (K: 4 min; ZP: 4 - 9.30 min M: 26.30 min). Das stimmt mit den Niederschlagsbildungen in den Gefäßen überein. In fast allen Fällen (Ausnahme  $h = 2$ ) sind die frühen Phasen bei den Verdunstungsexperimenten bei den Al/ $\text{SO}_4$ -Verhältnissen auch die Hauptprodukte im Reaktionsgefäß. Der Grund für  $h = 2$  liegt vermutlich an der geringen Konzentration der monoklinen Phase und die somit verbundene schwierige Detektion. Es wird davon ausgegangen, dass keine amorphen Zwischenphasen gebildet werden. Die Bildung kann aber nicht ausgeschlossen werden. Weitere Pair distribution function (PDF)-Untersuchungen mit einer Zeitauflösung von weniger als einer Minute könnten diese Ergebnisse unterstützen. Die in situ-Untersuchungen geben erstmals Informationen über die Umwandlung der monoklinen Phase M und der Phase ZP in die kubische Phase K während der Verdunstungsexperimente. Aus ex situ-Experimenten wurde über Mikroskop-Aufnahmen postuliert, dass sich die metastabile Phase M in die Phase K über Ostwaldreifung umwandeln kann.<sup>[174,196]</sup> Die in situ-Ergebnisse zeigen, dass es sich um einen mehrstufigen Prozess handelt. Es tritt die Bildung einer intermediären Spezies (ZP) auf. ZP löst sich in Cluster auf, welche die Bausteine für die Phase K sind. Tritt die Bildung der Phase K frühzeitig in der Reaktion ein, wird ZP vollständig abgebaut und in die kubische Phase umgewandelt. Auch dieser Prozess ist konzentrationskontrolliert. Die in der Arbeit erhaltenen Ergebnisse haben gezeigt, dass eine zeitaufgelöste Untersuchung von Reaktionsmechanismen über röntgenbasierte Methoden möglich ist. Es konnten intermediäre Spezies detektiert werden und Steuerungsparameter für die Synthese erhalten werden. Diese Ergebnisse zeigen außerdem die mögliche Übertragbarkeit auf andere Metalloxid-Systeme.

## 5 Zusammenfassung

Die Bildungsmechanismen der Metalloxide, speziell der Eisen- und Aluminiumoxide, im wässrigen Medium können aufgrund der Vielzahl kurzlebiger Intermediate nur mit Hilfe von zeitaufgelösten Untersuchungen aufgeklärt werden. Reaktionsmechanismen können beschrieben werden, indem die einzelnen Schritte zu einem Gesamtbild zusammengefügt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zeitaufgelöste Untersuchungen, die größtenteils auf röntgenbasierenden Analyseverfahren beruhen, verwendet, um die vorliegenden intermediären Spezies direkt unter realistischen Bedingungen zu detektieren.

Im ersten Abschnitt dieser Arbeit erfolgte die Untersuchung der Reaktionsmechanismen von Eisenoxiden und -oxidhydroxiden direkt in der Reaktionslösung in der Gegenwart des Stabilisators Triethanolamin (TREA), der gleichzeitig als Base fungiert. Es wurde eine stabilisator-unterstützte Synthese gewählt, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu verlangsamen und somit die verschiedenen zeitaufgelösten Aufbauten zu testen und zu optimieren.

Erstmals wurden zeitaufgelöste, simultane Röntgenkleinwinkelstreu- und Röntgenabsorptionskantenspektroskopie-Experimente an einem Eisenoxid-System durchgeführt, indem ein akustischer Levitator als Probenhalter verwendet wurde. Ein Gesamtbild über den vorliegenden Reaktionsmechanismus wurde, neben der Information über die Partikelbildung und der Oxidationsstufenänderung, mit zeitaufgelösten Röntgenweitwinkelstreuexperimenten und weiteren Charakterisierungsmethoden wie Raman- und Mößbauer-Spektroskopie sowie Transmissionselektronenmikroskopie erhalten. Durch die Änderung verschiedener Parameter wie des Fe(II)/Fe(III)-Verhältnisses und die Zugabe einer HCl-Lösung zur Reaktionslösung konnten drei Reaktionsmechanismen gefunden werden. Die zeitaufgelösten Untersuchungen mit nur einem Eisensalz (Fe(III)- oder Fe(II)-Ionen) lieferten Erkenntnisse für den komplexeren Bildungsmechanismus, wenn beide Eisensalze eingesetzt wurden. Es konnten die Eisenoxidhydroxide Akaganeit und Grüner Rost (GR) als Intermediate in der Synthese der Magnetit-Nanopartikel identifiziert werden. Der Einsatz einer HCl-Lösung unterdrückte die intermediäre Bildung von Akaganeit und reduzierte die finale Partikelgröße der Magnetit-Nanopartikel.

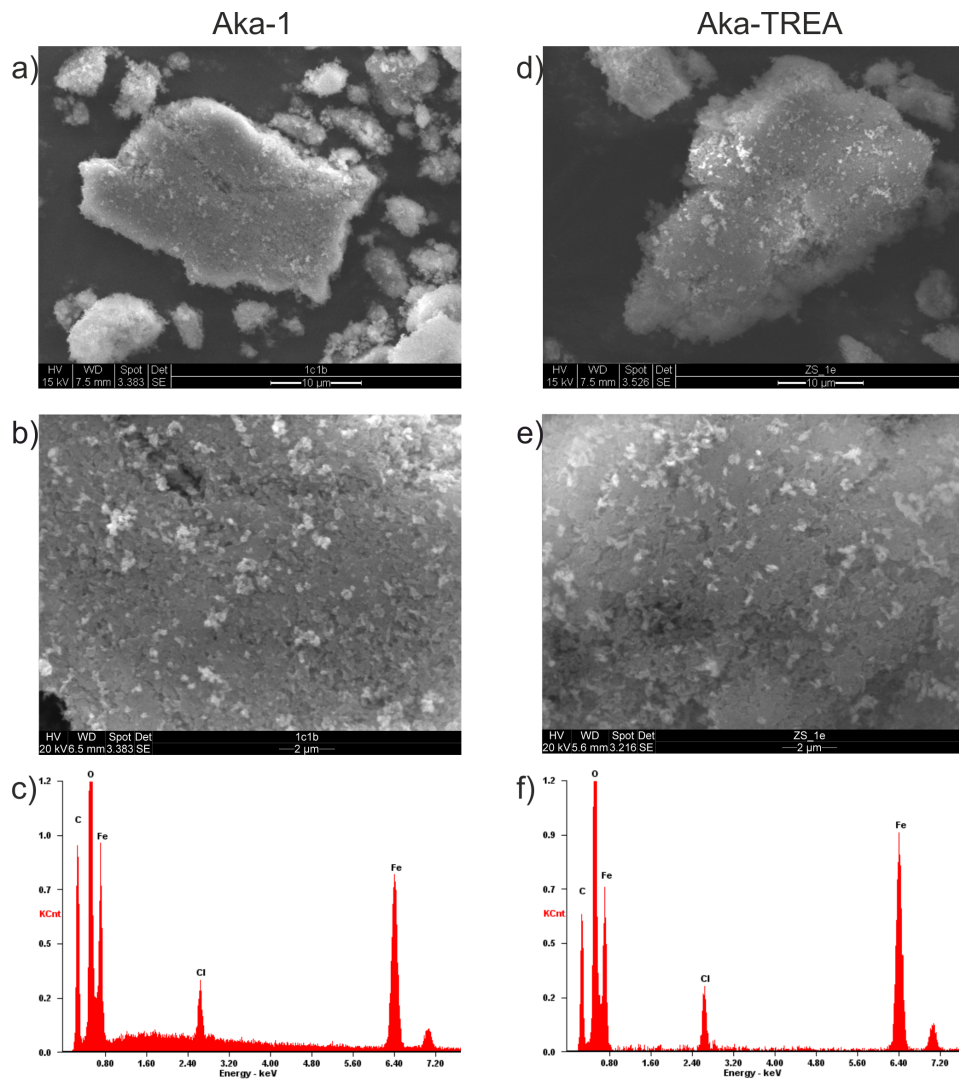
Für die Detektion von Spezies, wie bspw. Dimeren und Oligomeren, in den frühen Stadien des Reaktionsmechanismus der Eisenoxidhydroxide wurde eine stabilisatorfreie Synthese gewählt. Die Hydrolyse von Eisen(III)chlorid und NaOH führte bei Raumtemperatur zur Bildung des Eisenoxidhydroxids Akaganeit. Die Untersuchung des Bildungsmechanismus erfolgte direkt in der Reaktionslösung über Röntgenphotoelektronenspektroskopie in Kombination mit einem Mikrojet. Die erhaltenen Daten wurden mit Röntgenkleinwinkelstreuung und Raman-Spektroskopie unterstützt. Es wurde erstmals ein Photoelektronenspektrum für eine Eisen-oxo-Spezies erhalten, welche als intermediäre Spezies in der Bildung von Akaganeit-Nanopartikeln auftritt.

Die Ähnlichkeit zwischen den Kondensationsreaktionen von Eisen- und Aluminium-Ionen spiegelt sich auch in der Existenz von gemischten GR- sowie Magnetit-Verbindungen wieder. Weiterhin gelang es vor kurzem der Gruppe um Nyman einen Eisen-oxo-Cluster ( $\text{Fe}_{13}$ ) als Intermediat zwischen den Vorläufer-Ionen und einem Eisenoxidhydroxid-Material zu isolieren. Analog dazu existiert im Bildungsmechanismus von Aluminiumhydroxid der  $\text{Al}_{13}$ -Cluster als Zwischenstufe. Dieser Cluster wurde erstmals vor mehr als 50 Jahren kristallographisch charakterisiert, indem der  $\text{Al}_{13}$ -Cluster in Gegenwart einer sulfathaltigen-Lösung als ein Aluminiumsulfat-Cluster  $\text{Al}_{13}\text{SO}_4$  bei Raumtemperatur kristallisiert wurde.

Röntgenweitwinkelstreuexperimente in Kombination mit dem akustischen Levitator, zeigten in dieser Arbeit erstmals, dass die Kristallisation von  $\text{Al}_{13}\text{SO}_4$  innerhalb von Minuten eintritt. Die ersten in situ-Untersuchungen direkt in der Reaktionslösung demonstrierten weiterhin, dass schon innerhalb weniger Minuten ( $\leq 20$  min) kristalline Phasen detektiert werden können. Eine Veränderung des  $\text{Al}/\text{SO}_4$ -Verhältnisses führte zur gezielten Produktbildung einer spezifischen  $\text{Al}_{13}\text{SO}_4$ -Phase. Für die  $\text{Al}/\text{SO}_4$ -Verhältnisse  $h = 0.22 - 4$  wurden Reaktionsmechanismen aufgestellt, welche zuvor in der Literatur noch nicht bekannt waren. Es wurden eine intermediäre Phase in den Reaktionsmechanismen der  $\text{Al}_{13}\text{SO}_4$ -Phasen detektiert.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass die zeitaufgelösten Untersuchungen wertvolle Informationen über die komplexen, mehrstufigen Bildungsprozesse für Eisen- und Aluminiumhaltige Systeme liefern. Neben den gebildeten Produkten, konnten auch intermediäre Spezies identifiziert werden. Das hier erhaltene Verständnis über die Bildungsmechanismen könnte auch auf weitere Metalloxid-Systeme erweitert werden und könnte die kontrollierte Synthese von Produkten mit gewünschten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen voranbringen.

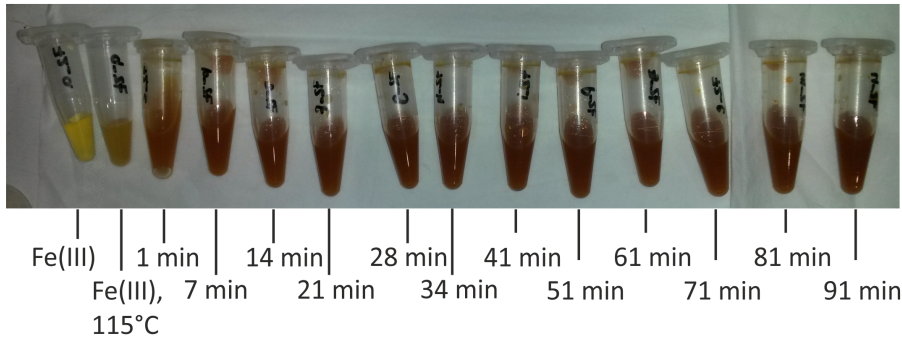
# Anhang



**Abbildung A.1:** REM-Aufnahmen der erhaltenen Produkte Aka-1 und Aka-TREA in verschiedenen Maßstäben: a) Aka-1, 5  $\mu\text{m}$ , b) Aka-1, 2  $\mu\text{m}$ , d) Aka-TREA, 5  $\mu\text{m}$  e) Aka-TREA, 2  $\mu\text{m}$ . Die zugehörigen EDX-Spektren für Aka-1 und Aka-TREA sind in c) und f) gezeigt.

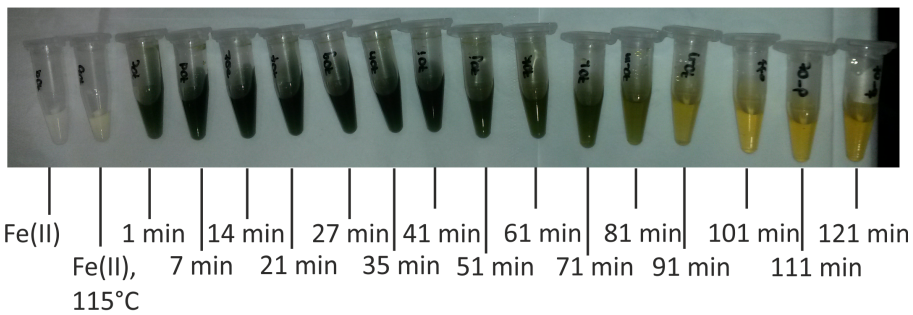
Verlauf Fe(II) mit TREA (F = 1)

a)



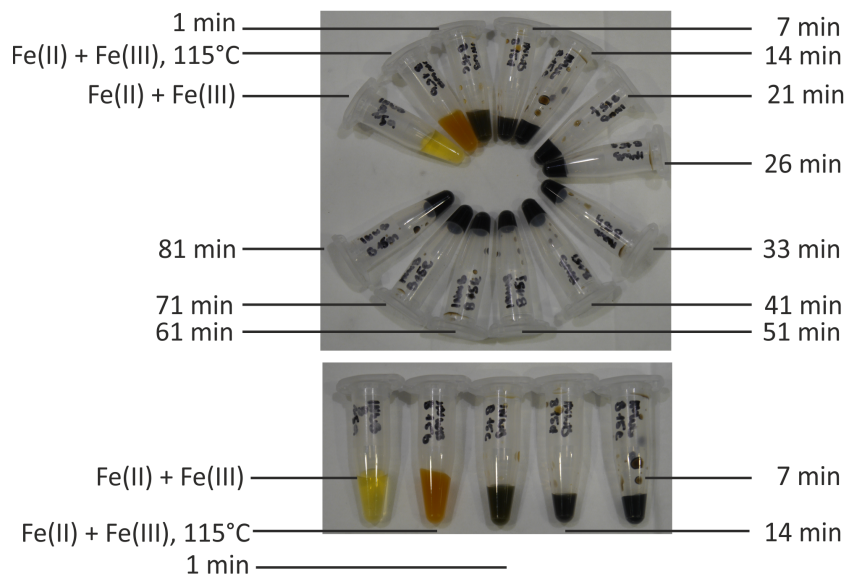
b)

Verlauf Fe(II) mit TREA (F = 0)

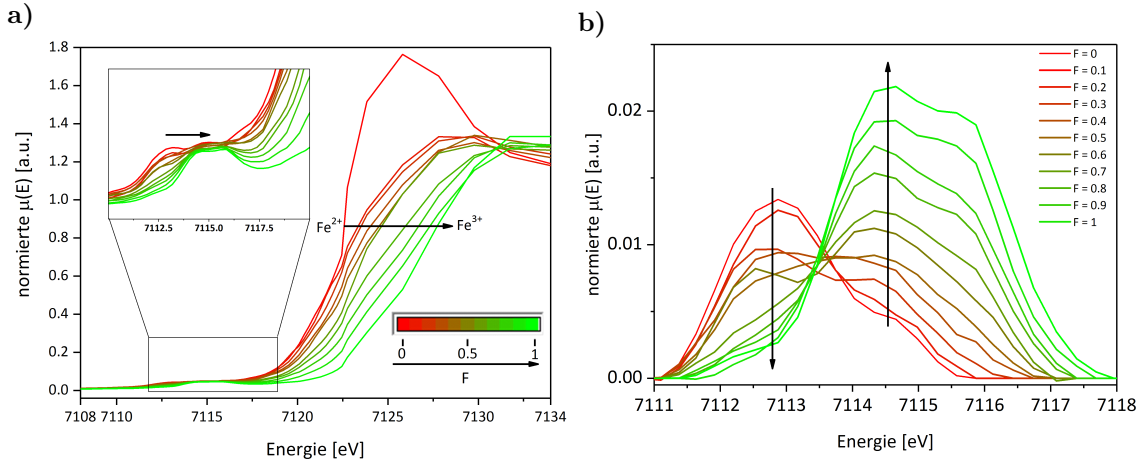


c)

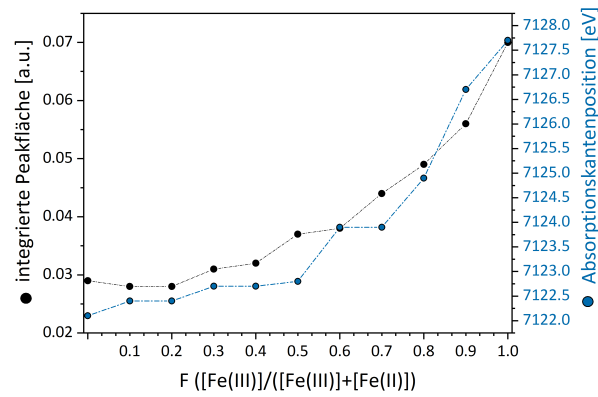
Verlauf Fe(II)/Fe(III) mit TREA (F = 0.5)



**Abbildung A.2:** Aufnahmen der Proben für die Reaktionsverläufe für die verschiedenen Zeitpunkte für a) F = 1, b) F = 0, c) F = 0.5. c) unten zeigt nochmal eine vergrößerte Aufnahme der ersten fünf Reaktionspunkte.

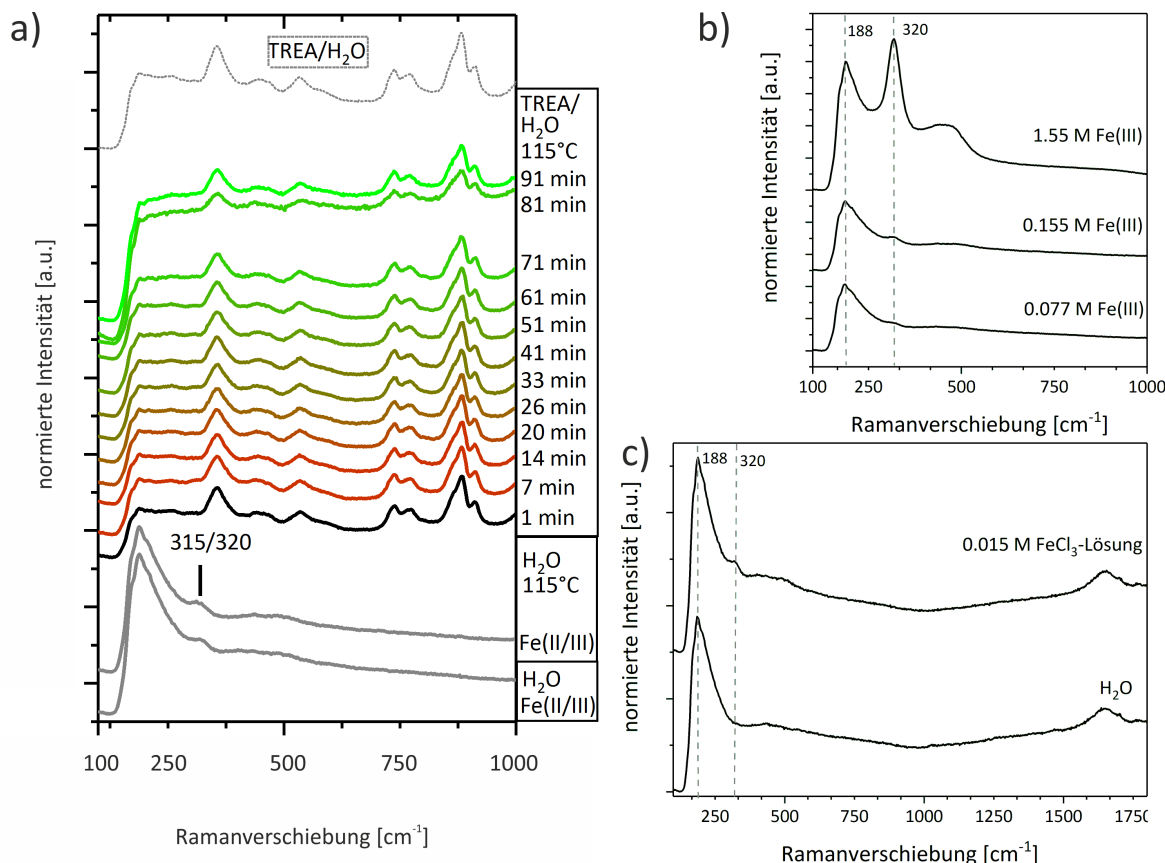


**Abbildung A.3:** a) Normierte XANES-Spektren (Fe K-Kante) von wässrigen Eisenchlorid-Mischungen mit unterschiedlichen Anteilen an Fe(III)-Ionen. Die untergrundkorrigierten XANES-Spektren sind in einem Farbverlauf von dunkelrot für  $F = 0$  (nur Fe(II)-Ionen) zu hellgrün für  $F = 1$  (nur Fe(III)-Ionen) dargestellt. Die Absorptionskante ist stark verschoben zwischen den beiden Ausgangslösungen mit einem Energieunterschied von ca. 5 eV. b) Darstellung der normierten XANES-Spektren (Fe K-Kante) für die Vorpeak-Region. Die Spektren sind untergrundkorrigiert und folgen dem gleichen Farbverlauf wie in a). Die Pfeile geben den Trend der Spektren mit abnehmendem Fe(II)-Anteil an. Die reinen Lösungen  $F = 1$  und  $F = 0$  zeigen sehr hohe Intensitäten. Die verschiedenen Mischungen weisen eher breite Vorpeaks auf, da beide Oxidationsstufen vorliegen. Der höhere Vorpeak für die Fe(III)-Lösung im Vergleich zur Fe(II)-Lösung liegt an der höheren Anzahl der d-Elektronen der Fe(III)-Spezies.<sup>[252]</sup>



**Abbildung A.4:** Darstellung der normierten integrierten Vorpeakfläche (IPA) (schwarze Kreise) und der Absorptionskantenpositionen (blaue Kreise) der XANES-Daten für verschiedene Verhältnisse  $F$  von Eisen(II)- und Eisen(III)-chlorid-Lösungen.





**Abbildung A.5:** a) Verlauf der zeitabhängigen normierten Ramanspektren der Reaktionslösung für  $F = 0.5$  im Vergleich zur TREA/Wasser-Lösung (grau-gepunktete Linie, oben). Die Eisenvorläufer-Lösung, bestehend aus  $\text{FeCl}_2$  und  $\text{FeCl}_3$  sowie die erhitze Lösung sind in grau markiert. Das Ramanspektrum eine Minute nach der TREA-Zugabe ist in schwarz gezeigt. Anschließend erfolgt ein Farbverlauf von rot (7 min) nach grün (71 min) in Abhängigkeit von der Zeit. Die Signale bei  $315$ ,  $395$  und  $717 \text{ cm}^{-1}$  können Akaganeit zugeordnet werden. Das Signal bei  $671 \text{ cm}^{-1}$  kann Magnetit zugeordnet werden. b) Vergleich der normierten Ramanspektren für eine  $1.55 \text{ mol/L}$ ,  $0.155 \text{ mol/L}$  und eine  $0.077 \text{ mol/L}$   $\text{FeCl}_3$ -Lösung mit  $\text{HCl}$ . Mit Zunahme der Konzentration an  $\text{Fe(III)}$  nehmen auch die Intensitäten der Ramansignale zu. c) Normierte Ramanspektren für eine  $0.015 \text{ M}$   $\text{FeCl}_3$ -Lösung und Wasser.

**Tabelle A.1:** Vergleich der Mößbauerdaten für die GR-Spezies (GR-TREA) für  $F = 0$  (nur Fe(II)-Ionen) mit der Literatur.  $\delta$  = Isomerieverschiebung;  $\Delta E_Q = Q$  quadrupolaufspaltung; Fe(III)-Verhältnis ( $x = ([Fe(III)]/[Fe(II)] + [Fe(II)])$ );  $D_1$  = Dublett für oktaedrisch-koordinierte Fe(II)-Ionen, welche nicht von den Anionen beeinflusst sind;  $D_2$  = Dublett für oktaedrisch-koordinierte Fe(II)-Ionen, welche von den Anionen beeinflusst sind;  $D_3$  = Dublett für oktaedrisch-koordinierte Fe(III)-Ionen. GR-SO<sub>4</sub> (GR-Strukturtyp-II) zeigt nur ein Fe(II)-Dublett, da die Ionen in der Struktur geordneter vorliegen als bei GR-Strukturtyp-I.<sup>[48]</sup>  $O_1$  = Oktett der Fe(II)-Ionen.

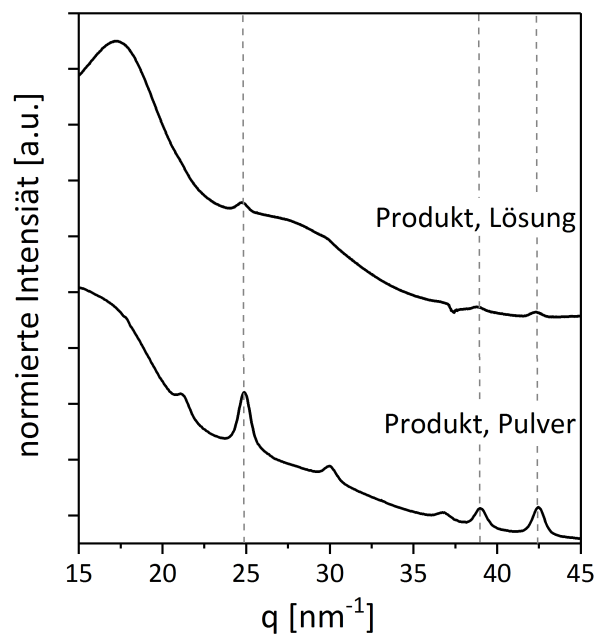
	Bernal 2001 GR-CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 12 K			Bocher 2004 GR-CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 12 K			Refait 1969 FeCl <sub>2</sub> 5 K			Refait 1999 Fe(OH) <sub>2</sub> 15 K			Arbeit GR-TREA 13 K		
$D_1$	$D_1$	$D_2$	$D_3$	$D_1$	$D_2$	$D_3$	$D_1$	$D_2$	$D_3$	$O_1$	H		$D_1$	$D_2$	$D_3$
$\delta$	1.33	1.33	0.41	1.29	1.29	0.5	0.74			1.40	175		1.29	1.26	0.46
mm s <sup>-1</sup>															
$\Delta E_Q$	3.05	2.60	0.41	2.91	2.57	0.4	1.30			3.10			3.05	2.77	0.44
mm s <sup>-1</sup>															
Fläche	33	33	31	49	19	32	100			100			69	25	6
%															
x	0.31			0.32			1			1			0.06		

**Tabelle A.2:** Vergleich der Mößbauerdaten für die GR-Spezies (GR-TREA) für  $F = 0$  (nur Fe(II)-Ionen) mit der Literatur.  $\delta$  = Isomerieverschiebung;  $\Delta E_Q$  = Quadrupolaufspaltung; Fe(III)-Verhältnis ( $x = ([Fe(III)]/[Fe(II)] + [Fe(II)])$ );  $D_1$  = Dublett für oktaedrisch-koordinierte Fe(II)-Ionen, welche nicht von den Anionen beeinflusst sind;  $D_2$  = Dublett für oktaedrisch-koordinierte Fe(II)-Ionen, welche von den Anionen beeinflusst sind;  $D_3$  = Dublett für oktaedrisch-koordinierte Fe(III)-Ionen. GR-SO<sub>4</sub> (GR-Strukturtyp-II) zeigt nur ein Fe(II)-Dublett, da die Ionen in der Struktur geordneter vorliegen als bei GR-Strukturtyp-I. [48] O<sub>1</sub> = Oktett der Fe(II)-Ionen.

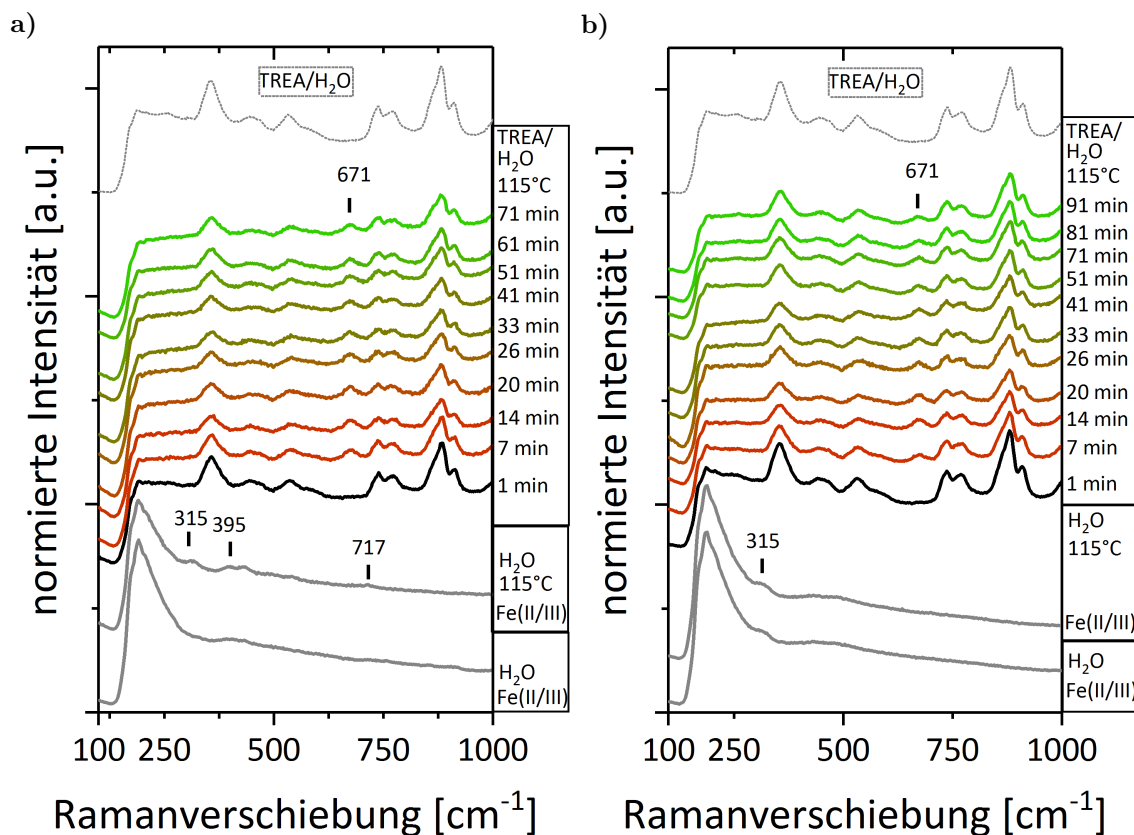
	Refait 2006 GR-HCOO <sup>-</sup> 15 K			Refait 1998 GR-C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 20 K			Refait 1999 GR-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 15 K			Ayala-Luis 2010 GR-C <sub>12</sub> 20 K			Arbeit GR-TREA 13 K		
	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>
$\delta$	1.28	1.28	0.49	1.31	1.31	0.51	1.30		0.47	1.33		0.49	1.29	1.26	0.46
mm s <sup>-1</sup>															
$\Delta E_Q$	2.75	2.48	0.37	2.85	2.53	0.35	2.85		0.45	2.97		0.44	3.05	2.77	0.44
mm s <sup>-1</sup>															
Fläche %	47	23	30	39	35	26	65.2		34.8	83.6		16.4	69	25	6
x		0.30			0.26		0.34				0.16			0.06	

**Tabelle A.3:** Zusammenstellung der beobachteten, signifikanten Ramanbanden und ihre Zuordnung.

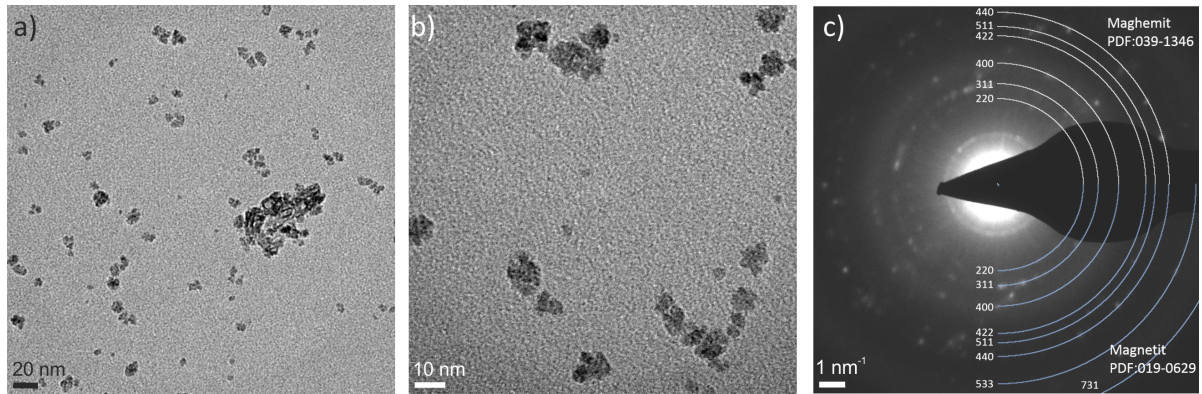
Ramanverschiebung (cm <sup>-1</sup> )	Zuordnung	Literatur	Trend mit der Zunahme von h
188	H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> O-Cl	[334] [278]	↔
320	311-315: Fe-Cl 314: $\beta$ -FeOOH	[278] [279] [280]	↓
395	395: Fe-OH 380: $\beta$ -FeOOH	[335] [280]	↑
425	430: H <sub>2</sub> O	[336] [337]	↑
440-480	440, 485: Fe(III)-OH <sub>2</sub> Deformationsschwingung	[278]	
550	549: $\beta$ -FeOOH	[280]	↑
720	722: $\beta$ -FeOOH	[280]	↑
866	870: Fe-O-Fe	[279] [313]	↔
1650	1635: H <sub>2</sub> O 1645: H <sub>2</sub> O 1641: H <sub>2</sub> O	[338] [334] [337]	↔



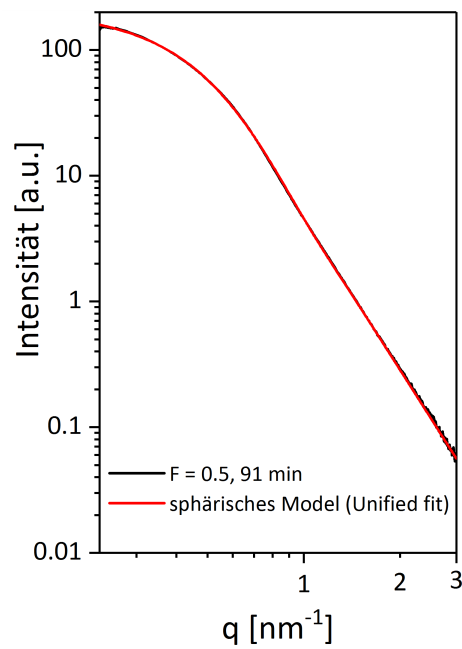
**Abbildung A.6:** Vergleich der Diffraktogramme für die Reaktionslösung  $F = 0.5$  nach einer Reaktionszeit von 91 min im akustischen Levitator (oben) und der aufgearbeiteten Probe (unten). Die gestrichelte Linie zeigt, dass die intensivsten Reflexe auch in der Reaktionslösung detektiert werden können. Das Abknicken des Diffraktogramms bei  $q = 37.5 \text{ nm}^{-1}$  im oberen Diffraktogramm ist ein Artefakt vom Detektor.



**Abbildung A.7:** a) Verlauf der zeitabhängigen normierten Ramanspektren der Reaktionslösung für  $F = 0.5$  im Vergleich zur TREA/Wasser-Lösung (grau-gepunktete Linie, oben). Die Eisenvorläufer-Lösung, bestehend aus  $\text{FeCl}_2$  und  $\text{FeCl}_3$  sowie die erhitzte Lösung sind in grau markiert. Das Ramanspektrum eine Minute nach der TREA-Zugabe ist in schwarz gezeigt. Anschließend erfolgt ein Farbverlauf von rot (7 min) nach grün (71 min) in Abhängigkeit von der Zeit. Die Signale bei  $315 \text{ cm}^{-1}$ ,  $395 \text{ cm}^{-1}$  und  $717 \text{ cm}^{-1}$  können Akaganeit zugeordnet werden. Das Signal bei  $671 \text{ cm}^{-1}$  kann Magnetit zugeordnet werden. b) Darstellung des Verlauf der zeitabhängigen normierten Ramanspektren für  $F = 0.5$  unter der Zugabe von  $0.25 \text{ M HCl}$ -Lösung im Vergleich zur TREA/Wasser-Lösung (grau-gepunktete Linie, oben). Die Eisenvorläufer-Lösung, welche ein  $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ -Verhältnis von 1:1 aufweist sowie die erhitzte Lösung sind in grau dargestellt. Das Ramanspektrum eine Minute nach der TREA-Zugabe ist in schwarz markiert. Anschließend erfolgt ein Farbverlauf von rot (7 min) nach grün (91 min) in Abhängigkeit von der Zeit. Das Signal bei  $320 \text{ cm}^{-1}$  kann der Fe-Cl-Streckschwingung für  $\text{FeCl}_3$  zugeordnet werden. Das Signal bei  $671 \text{ cm}^{-1}$  kann Magnetit zugeordnet werden.

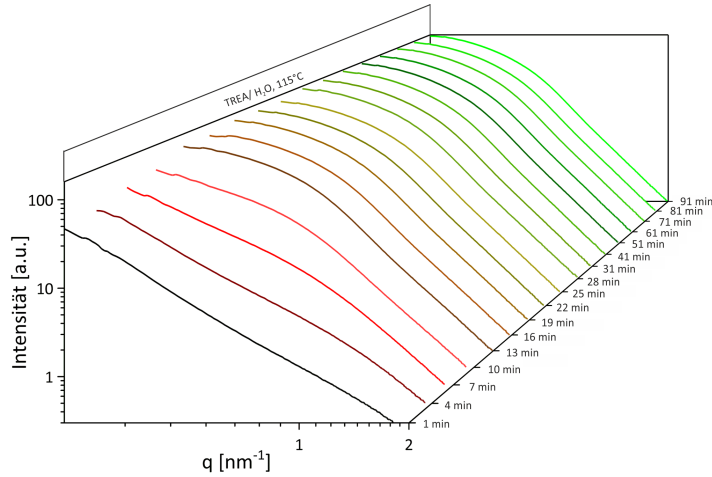


**Abbildung A.8:** TEM-Aufnahmen für die Probe 7 min nach der Zugabe von TREA für  $F = 0.5$  in verschiedenen Maßstäben: a) 20 nm b) 10 nm. Die SAED-Daten der Nanopartikel zeigen das XRD-Muster der Eisenoxide mit einer Spinellstruktur (Maghemit oder Magnetit).

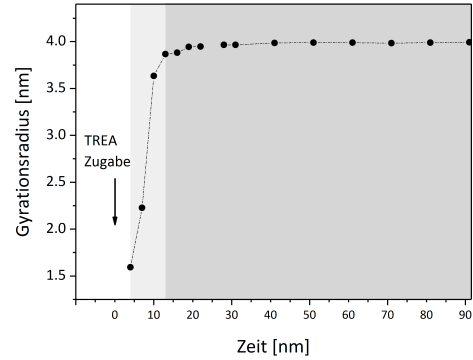


**Abbildung A.9:** SAXS-Daten der finalen Partikel im Vergleich zu einem theoretischen Fit von sphärischen Partikeln mit einem Gyrationradius von 4.2 nm.

a)



b)

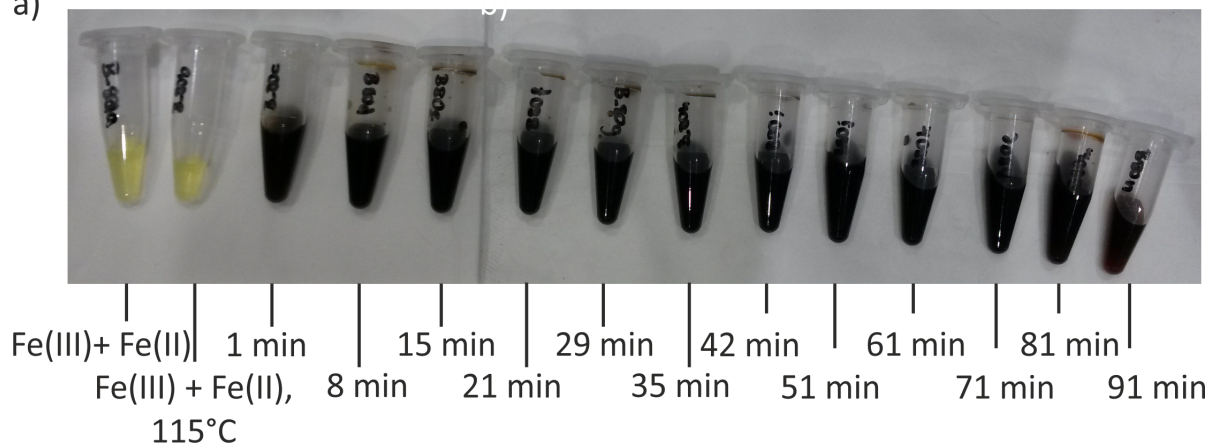


**Abbildung A.10:** a) SAXS-Streukurven als Funktion der Zeit für  $F = 0.5$  bei einer Anregungsenergie von 12 keV. Das Spektrum, das 1 min nach der Zugabe von TREA aufgenommen wurde, ist schwarz markiert. Die weiteren zeitabhängigen Spektren sind durch einen Farbumschlag von dunkelrot (4 min) nach hellgrün (91 min) gekennzeichnet. b) Darstellung der Gyrationenradien als Funktion der Zeit für  $F = 0.5$  bei 12 keV. Bis zu einer Reaktionszeit von 1 min war keine Auswertung des Gyrationenradius möglich. Die hell- und dunkelgrau schattierten Hintergründe veranschaulichen verschiedene Phasen der Reaktion. Die SAXS-Daten, welche bei einer Anregungsenergie von 12 keV durchgeführt wurden, bestätigen den Reaktionstrend für die bei 7 keV aufgenommenen SAXS-Daten. Die bessere Zeitauflösung zu Beginn der Reaktion zeigt, dass Nanopartikel bereits nach einer Reaktionszeit von 4 min auftreten und zu Nanopartikeln mit einem Gyrationenradius von 3.9 nm wachsen. Die erhaltenen Synchrotron-basierten SAXS-Daten wurden mit den SAXS-Daten bestätigt, die von einem SAXS-Laborgerät (SAXSess, Anton Paar, Graz, Österreich) mit einer versiegelten Röntgenröhre (Cu-Anoden-Target,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) und einem unteren  $q$ -Bereich ( $0.08 \text{ nm}^{-1}$ ) erhalten wurden. Die maximal bestimmbare Objektgröße entspricht  $d_{\text{max}} = \pi/q_{\text{min}} = 39 \text{ nm}$ . Aus drei unabhängigen Experimenten (3.7 nm, 4.1 nm und 3.9 nm) wurde ein mittlerer Gyrationenradius von 3.9 nm ermittelt.

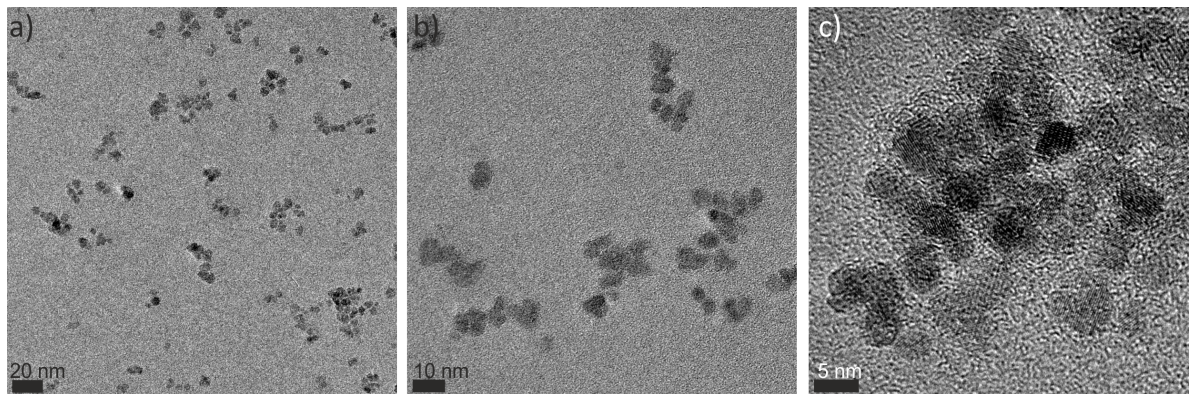


Verlauf Fe(II) mit TREA (F = 0.5), HCl: 0.25M

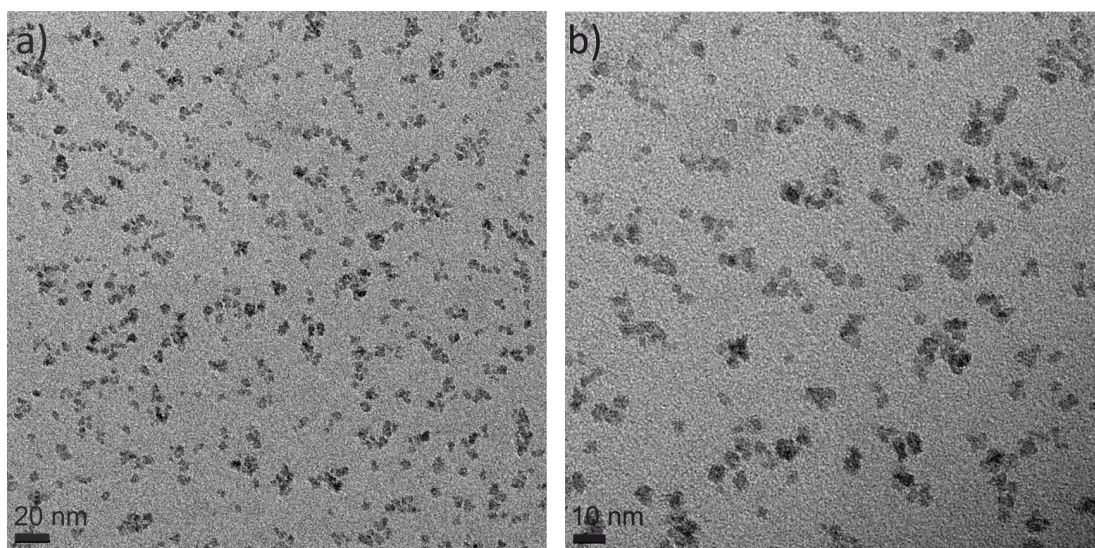
a)



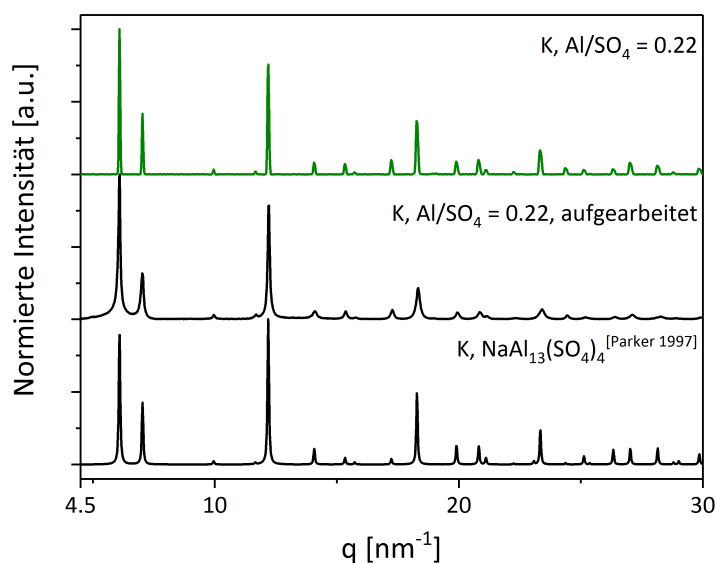
**Abbildung A.11:** Aufnahmen der Proben für die Reaktionsverläufe für die verschiedenen Zeitpunkte für F = 0.5 und HCl.



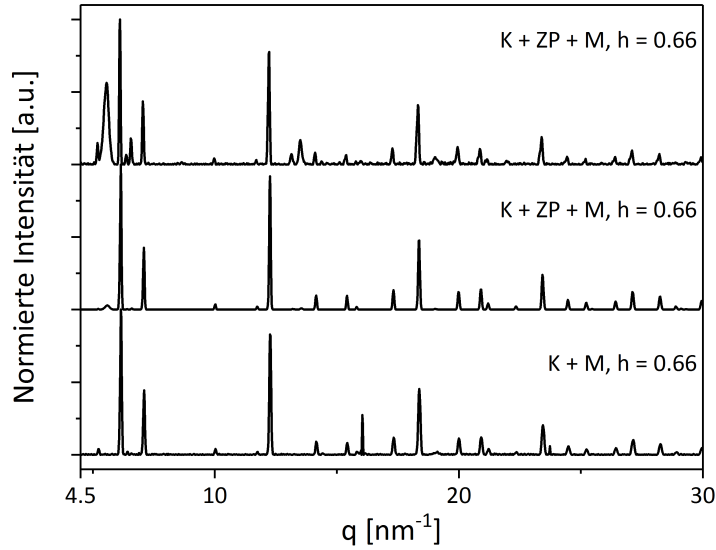
**Abbildung A.12:** TEM-Aufnahmen für die Probe 91 min nach der Zugabe von TREA für F = 0.5 mit HCl-Zugabe in verschiedenen Maßstäben: a) 20 nm b) 10 nm und c) 5 nm.



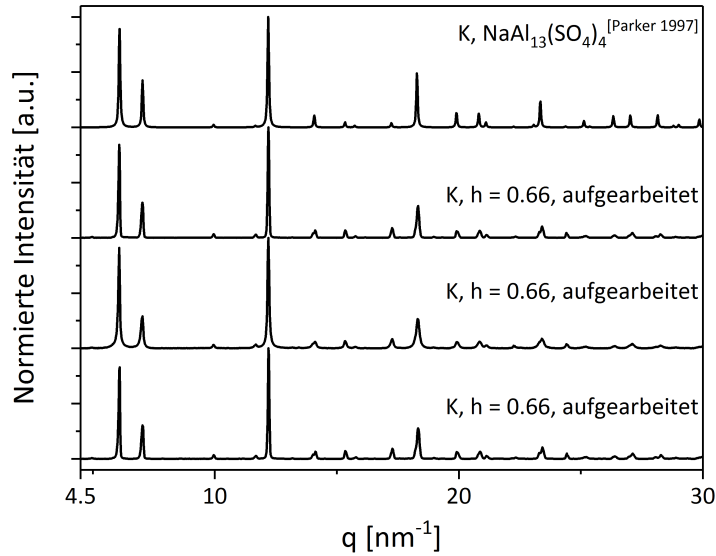
**Abbildung A.13:** TEM-Aufnahmen für die Probe 7 min nach der Zugabe von TREA für  $F = 0.5$  mit HCl-Zugabe in verschiedenen Maßstäben: a) 20 nm b) 10 nm.



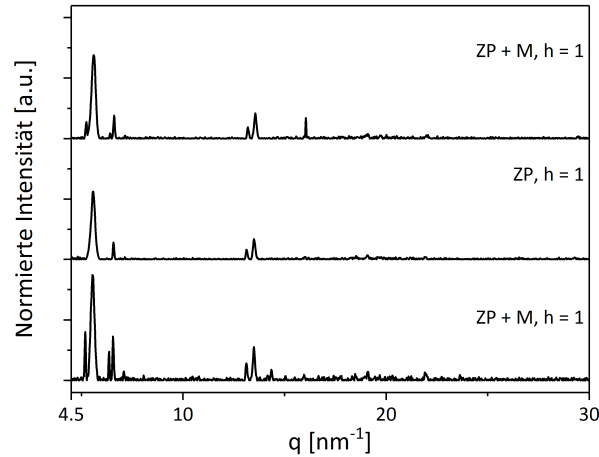
**Abbildung A.14:** Das Diffraktogramm (grün), erhalten im Tropfen, für das  $\text{Al}/\text{SO}_4$ -Verhältnis von  $h = 0.22$  im Vergleich zum theoretisch berechneten Diffraktogramm nach Parker 1997 für das kubische  $\text{Al}_{13}$ -Sulfat  $(\text{Na}[(\text{AlO}_4)\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{SO}_4)_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}, \text{NaAl}_{13}(\text{SO}_4)_4, \text{K}$ , unten).<sup>[200]</sup> Gleichzeitig ist noch das aufgearbeitete Diffraktogramm (mitte) für  $h = 0.22$  gezeigt. Alle drei Diffraktogramme zeigen die Reflexe für die kubische Phase.



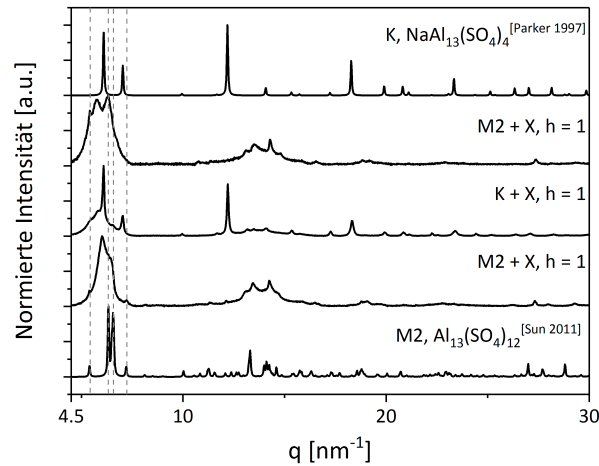
**Abbildung A.15:** Diffraktogramme, erhalten im Tropfen, für das Al/SO<sub>4</sub>-Verhältnis von  $h = 0.66$  nach einer Reaktionszeit im Gefäß für ca. 76 min. Alle Diffraktogramme zeigen Reflexe für die kubische Phase K. Das unterste Diffraktogramm zeigt gleichzeitig noch Reflexe für die monokline Phase M, das mittlere Diffraktogramm zeigt noch zusätzliche Reflexe für ZP und das oberste Diffraktogramm zeigt Reflexe für alle drei Phasen.



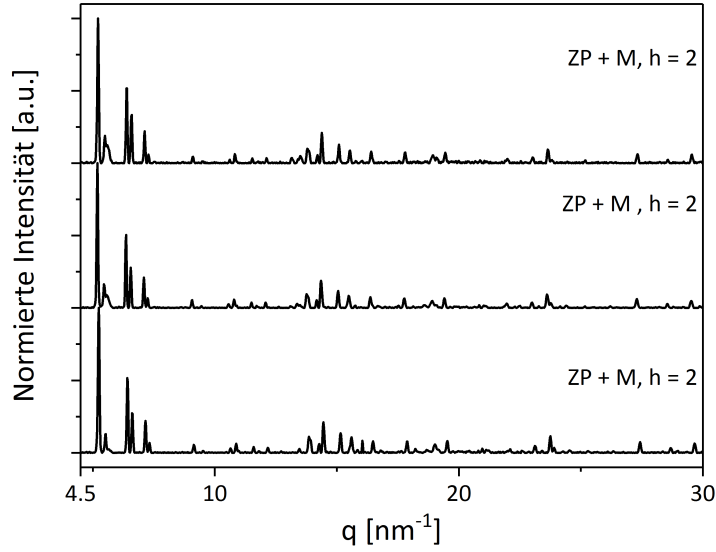
**Abbildung A.16:** Diffraktogramme für die aufgearbeiteten Produkte für das Al/SO<sub>4</sub>-Verhältnis von  $h = 0.66$ . Die Diffraktogramme sind in der gleichen Reihenfolge wie in Abbildung A.15 gezeigt und zusätzlich zum Vergleich zum theoretisch berechneten Diffraktogramm nach Parker 1997 für das kubische Al<sub>13</sub>-Sulfat (Na(AlO<sub>4</sub>)Al<sub>12</sub>(OH)<sub>24</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> · 10 H<sub>2</sub>O, NaAl<sub>13</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, K, oben).<sup>[200]</sup> Alle Diffraktogramme zeigen nur Reflexe für die kubische Phase K.



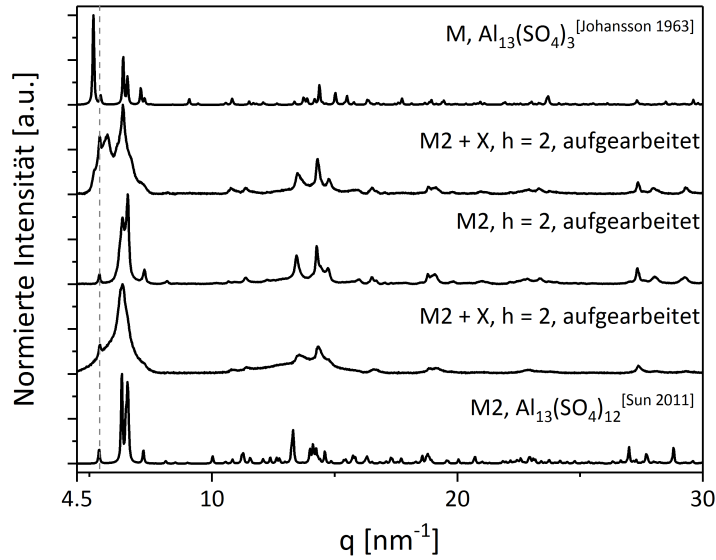
**Abbildung A.17:** Diffraktogramme; erhalten im Tropfen, für das  $\text{Al}/\text{SO}_4$ -Verhältnis von  $h = 1$  nach einer Reaktionszeit im Gefäß von ca. 75 min. Aus den drei Versuchen sind folgende Diffraktogramme erhalten wurden. Das obere Diffraktogramm zeigt Reflexe für ZP und die Phase M. Das mittlere Diffraktogramm zeigt nur Reflexe für ZP und das untere Diffraktogramm zeigt Reflexe für ZP und die Phase M.



**Abbildung A.18:** Diffraktogramme für das  $\text{Al}/\text{SO}_4$ -Verhältnis von  $h = 1$  nach der Aufarbeitung und Trocknung der Niederschläge. Die Diffraktogramme sind in der selben Reihenfolge wie in Abbildung A.17 gezeigt, zusätzlich sind zum Vergleich das theoretisch berechnete Diffraktogramm nach Parker 1997 für das kubische  $\text{Al}_{13}$ -Sulfat ( $\text{Na}(\text{AlO}_4)\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{SO}_4)_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaAl}_{13}(\text{SO}_4)_4$ , K, oben) und das Diffraktogramm für den Datenbankeintrag (PDF:062-0745) für die monokline  $\text{Al}_{13}$ -Sulfat-Phase ( $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{25}(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{SO}_4)_4(\text{SO}_4)_8 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_{13}(\text{SO}_4)_{12}$ , M2, unten) nach Sun 2011. Die gestrichelten Linien zeigen die Reflexlagen für die monokline Phase M2 an. Es können keine Reflexe für die monokline Phase M in den Diffraktogrammen detektiert werden. Neben dem amorphen Untergrund treten im ersten Diffraktogramm noch Reflexe für die monokline Phase M2 auf. Im zweiten Diffraktogramm treten Reflexe für die kubische Phase und den amorphen Untergrund auf. Das untere Diffraktogramm zeigt Reflexe für die monokline Phase M2 und den amorphen Untergrund.

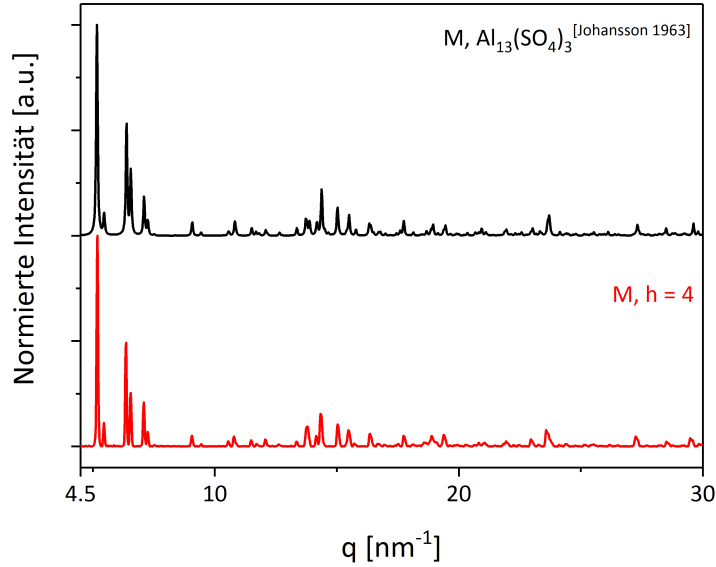


**Abbildung A.19:** Diffraktogramme, erhalten aus dem Tropfen, für das  $\text{Al}/\text{SO}_4$ -Verhältnis von  $h = 2$  nach einer Reaktionszeit im Gefäß für ca. 70 min. Alle Diffraktogramme zeigen Reflexe für ZP und die monokline Phase M, wobei M als Hauptphase vorliegt.

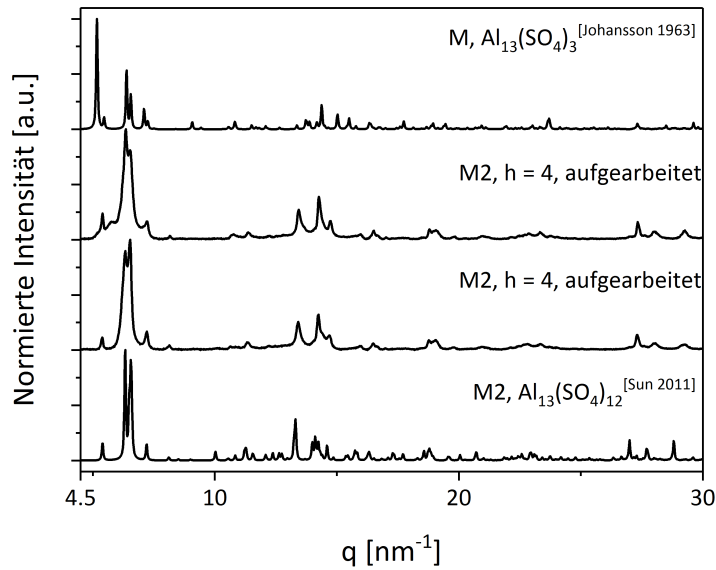


**Abbildung A.20:** Diffraktogramme für das  $\text{Al}/\text{SO}_4$ -Verhältnis von  $h = 2$  nach der Aufarbeitung und Trocknung der Niederschläge. Die Diffraktogramme sind in der gleichen Reihenfolge wie in Abbildung A.19 im Vergleich zum theoretisch berechnetem Diffraktogramm für das monokline  $\text{Al}_{13}$ -sulfat ( $[(\text{AlO}_4)\text{Al}_{12}(\text{OH})_{25}(\text{H}_2\text{O})_{11}](\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_{13}(\text{SO}_4)_3$ , M, oben) nach Johansson 1963 und und das Diffraktogramm für den Datenbankeintrag (PDF:062-0745) für die monokline  $\text{Al}_{13}$ -Sulfat-Phase ( $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{25}(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{SO}_4)_4](\text{SO}_4)_8 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_{13}(\text{SO}_4)_{12}$ , M2, unten) nach Sun 2011 gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass nur Reflexe für die monokline Phase M2 auftreten, neben einem amorphen Untergrund.

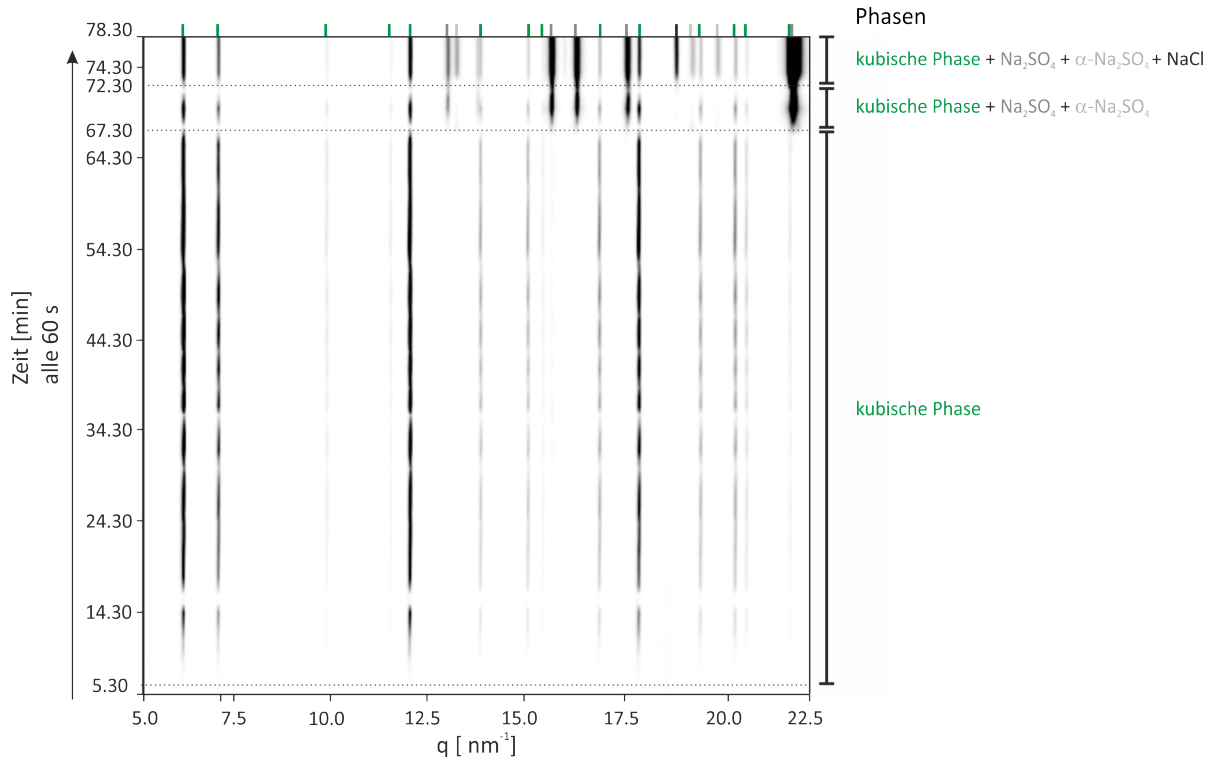




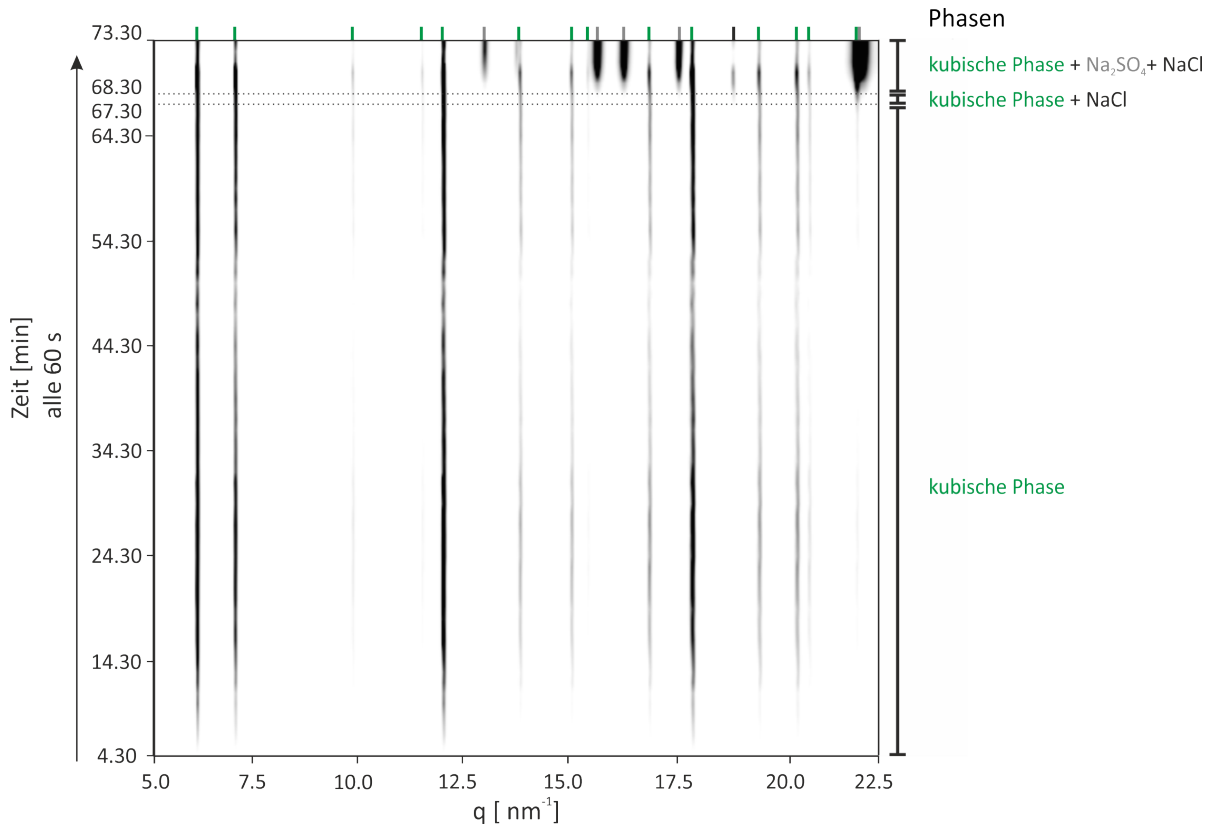
**Abbildung A.21:** Diffraktogramm (rot) für das Al/SO<sub>4</sub>-Verhältnis  $h = 4$  im Tropfen im Vergleich zum theoretisch berechnetem Diffraktogramm für das monokline Al<sub>13</sub>-sulfat ( $[(\text{AlO}_4)\text{Al}_{12}(\text{OH})_{25}(\text{H}_2\text{O})_{11}](\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , Al<sub>13</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, M, oben) nach Johansson 1963.



**Abbildung A.22:** Diffraktogramme für das Al/SO<sub>4</sub>-Verhältnis von  $h = 4$  nach der Aufarbeitung und Trocknung der Niederschläge. Die Diffraktogramme sind in der gleichen Reihenfolge wie in Abbildung A.19 im Vergleich zum theoretisch berechnetem Diffraktogramm für das monokline Al<sub>13</sub>-sulfat ( $[(\text{AlO}_4)\text{Al}_{12}(\text{OH})_{25}(\text{H}_2\text{O})_{11}](\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , Al<sub>13</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, M, oben) nach Johansson 1963 und das Diffraktogramm für den Datenbankeintrag (PDF:062-0745) für die monokline Al<sub>13</sub>-Sulfat-Phase ( $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{25}(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{SO}_4)_4](\text{SO}_4)_8 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ , (Al<sub>13</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>12</sub>, M2, unten) nach Sun 2011 gezeigt. Die Diffraktogramme der aufgearbeiteten Produkte zeigen die Reflexe für die monokline Phase M2.

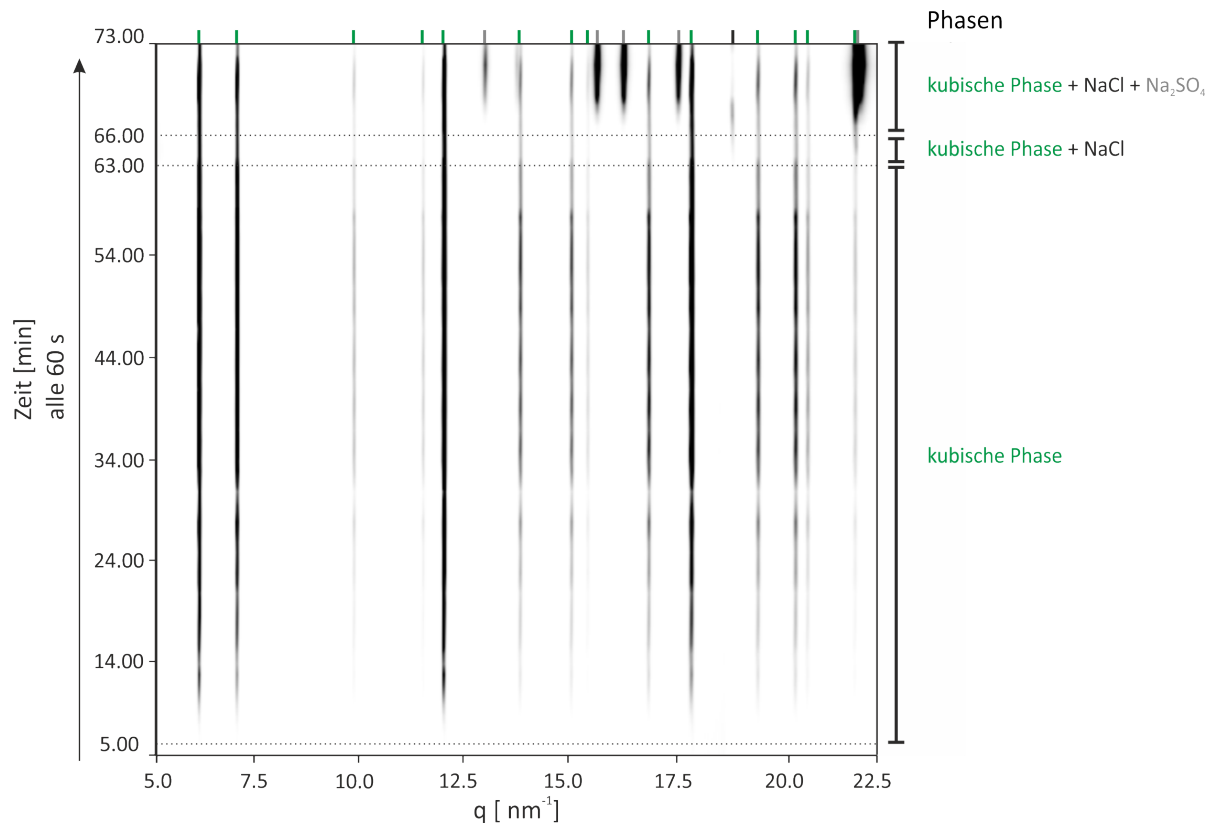


**Abbildung A.23:** 2D-Plot der zeitaufgelösten in situ-Pulverdiffraktogramme gegen die Zeit für  $h = 0.25$  sowie die Angabe der gebildeten Phasen. 5.30 min nach der Zugabe der  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung zur  $\text{Al}_{13}$ -Lösung konnte das erste Diffraktogramm erhalten werden. Die Startzeit ist abhängig vom Pipettieren des Tropfens in den akustischen Levitator, der Wartezeit bis zur Freigabe des Röntgenstrahls sowie der Justierung des akustischen Levitators. Die grünen Linien über der Abbildung zeigen die Reflexlagen für die kubische Phase. Die schwarze Linie ist der Hauptreflex für die Bildung von  $\text{NaCl}$ . Die grauen Linien sind den Reflexen von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zuzuordnen. Die gestrichelte Linie im Plot zeigt die Zeit an, wenn eine Veränderung im Verlauf auftritt. Die stärker und schwächer werdenden Intensitäten sind eine Folge des Nachjustierens des akustischen Levitators, da die Messungen ausschließlich am unteren Rand des Tropfens durchgeführt wurden, um die frühe Reflexbildung zu detektieren. Durch die Verdunstung des Lösungsmittels musste somit in regelmäßigen Abständen die Höhe des Tropfens neu eingestellt werden. Ab dem zweiten Diffraktogramm (5.30 min) bilden sich Reflexe für die kubische Phase. Ab einer Reaktionszeit von 67.30 min bildet sich zusätzlich  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Weitere fünf Minuten (72.30 min) später bildet sich auch  $\text{NaCl}$ . Der Verlauf ähnelt sehr dem Verlauf für das  $\text{Al}/\text{SO}_4$ -Verhältnis für  $h = 0.22$ .

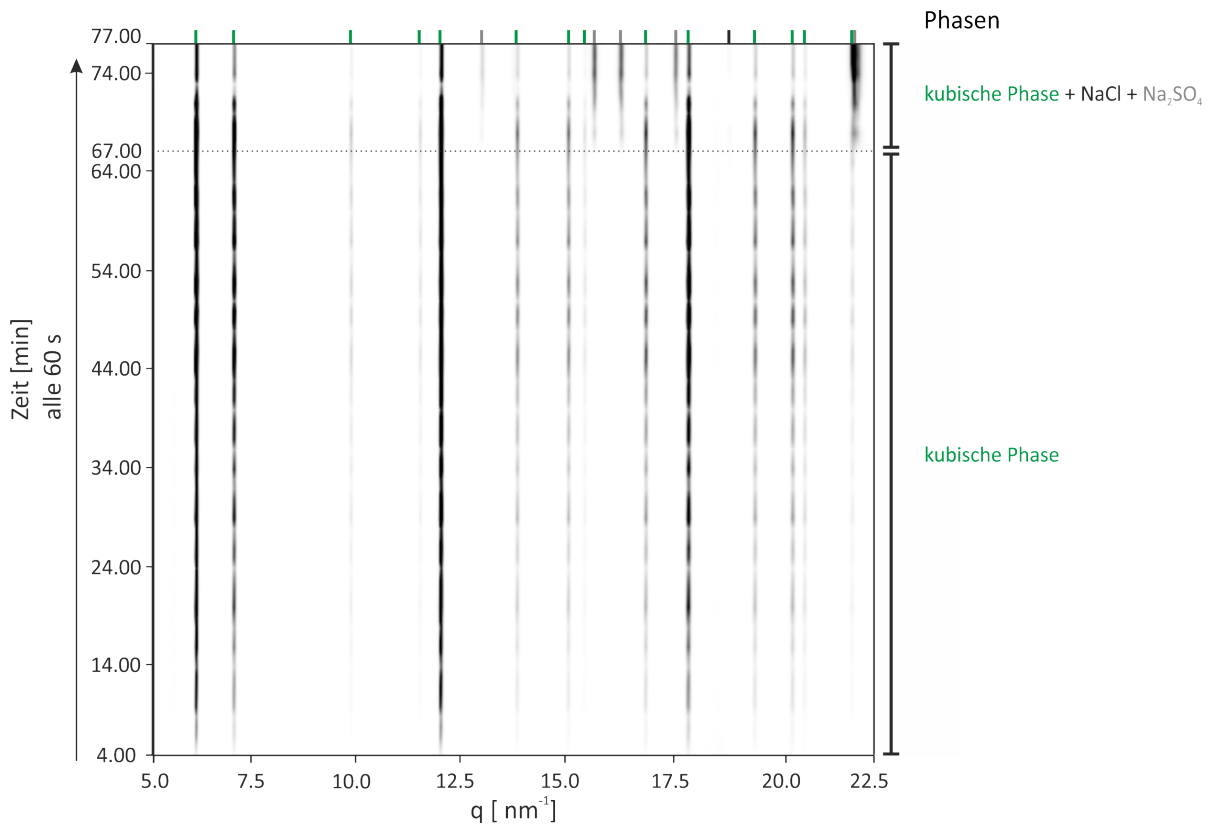


**Abbildung A.24:** 2D-Plot der zeitaufgelösten in situ-Pulverdiffraktogramme gegen die Zeit für  $h = 0.29$  sowie die Angabe der gebildeten Phasen. 4.30 min nach der Zugabe der  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung zur  $\text{Al}_{13}$ -Lösung konnte das erste Diffraktogramm erhalten werden. Die Startzeit ist abhängig vom Pipettieren des Tropfens in den akustischen Levitator, der Wartezeit bis zur Freigabe des Röntgenstrahls sowie der Justierung des akustischen Levitators. Die grünen Linien über der Abbildung zeigen die Reflexlagen für die kubische Phase. Die schwarze Linie ist der Hauptreflex für die Bildung von NaCl. Die grauen Linien sind den Reflexen von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zuzuordnen. Die gestrichelte Linie im Plot zeigt die Zeit an, wenn eine Veränderung im Verlauf auftritt. Die stärker und schwächer werdenden Intensitäten sind eine Folge des Nachjustierens des akustischen Levitators, da die Messungen ausschließlich am unteren Rand des Tropfens durchgeführt wurden, um die frühe Reflexbildung zu detektieren. Durch die Verdunstung des Lösungsmittels musste somit in regelmäßigen Abständen die Höhe des Tropfens neu eingestellt werden. Ab dem ersten Diffraktogramm (4.30 min) bilden sich Reflexe für die kubische Phase. Ab einer Reaktionszeit von 67.30 min bildet sich zusätzlich NaCl. Eine Minute (68.30 min) später bildet sich auch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Der Verlauf ähnelt sehr dem Verlauf für das  $\text{Al}/\text{SO}_4$ -Verhältnis für  $h = 0.22$ .

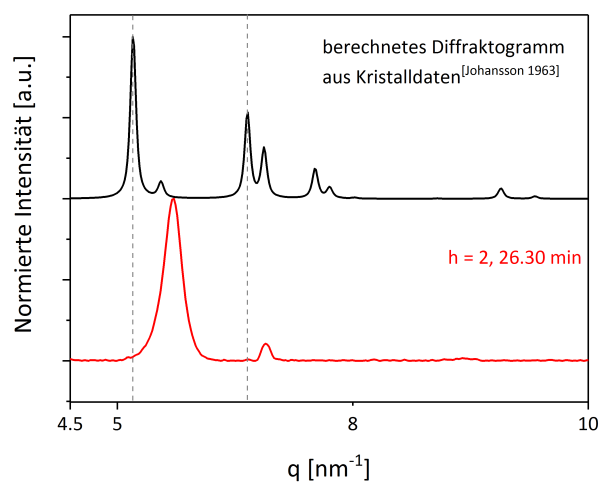




**Abbildung A.25:** 2D-Plot der zeitaugelösten in situ-Pulverdiffraktogramme gegen die Zeit für  $h = 0.33$  sowie die Angabe der gebildeten Phasen. 4.00 min nach der Zugabe der  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung zur  $\text{Al}_{13}$ -Lösung konnte das erste Diffraktogramm erhalten werden. Die Startzeit ist abhängig vom Pipettieren des Tropfens in den akustischen Levitator, der Wartezeit bis zur Freigabe des Röntgenstrahls sowie der Justierung des akustischen Levitators. Die grünen Linien über der Abbildung zeigen die Reflexlagen für die kubische Phase. Die schwarze Linie ist der Hauptreflex für die Bildung von NaCl. Die grauen Linien sind den Reflexen von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zuzuordnen. Die gestrichelte Linie im Plot zeigt die Zeit an, wenn eine Veränderung im Verlauf auftritt. Die stärker und schwächer werdenden Intensitäten sind eine Folge des Nachjustierens des akustischen Levitators, da die Messungen ausschließlich am unteren Rand des Tropfens durchgeführt wurden, um die frühe Reflexbildung zu detektieren. Durch die Verdunstung des Lösungsmittels musste somit in regelmäßigen Abständen die Höhe des Tropfens neu eingestellt werden. Ab dem zweiten Diffraktogramm (5.00 min) bilden sich Reflexe für die kubische Phase. Ab einer Reaktionszeit von 63.00 min bildet sich zusätzlich NaCl. Ab einer Reaktionszeit von 66.00 min können Reflexe für  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  detektiert werden. Der Verlauf ähnelt sehr dem Verlauf für das  $\text{Al}/\text{SO}_4$ -Verhältnis für  $h = 0.22$ .



**Abbildung A.26:** 2D-Plot der zeitaufgelösten in situ-Pulverdiffraktogramme gegen die Zeit für  $h = 0.44$  sowie die Angabe der gebildeten Phasen. 4.00 min nach der Zugabe der  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung zur  $\text{Al}_{13}$ -Lösung konnte das erste Diffraktogramm erhalten werden. Die Startzeit ist abhängig vom Pipettieren des Tropfens in den akustischen Levitator, der Wartezeit bis zur Freigabe des Röntgenstrahls sowie der Justierung des akustischen Levitators. Die grünen Linien über der Abbildung zeigen die Reflexlagen für die kubische Phase. Die schwarze Linie ist der Hauptreflex für die Bildung von NaCl. Die grauen Linien sind den Reflexen von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zuzuordnen. Die gestrichelte Linie im Plot zeigt die Zeit an, wenn eine Veränderung im Verlauf auftritt. Die stärker und schwächer werdenden Intensitäten sind eine Folge des Nachjustierens des akustischen Levitators, da die Messungen ausschließlich am unteren Rand des Tropfens durchgeführt wurden, um die frühe Reflexbildung zu detektieren. Durch die Verdunstung des Lösungsmittels musste somit in regelmäßigen Abständen die Höhe des Tropfens neu eingestellt werden. Ab dem ersten Diffraktogramm (4.00 min) bilden sich Reflexe für die kubische Phase. Ab einer Reaktionszeit von 67.00 min bildet sich zusätzlich NaCl und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Der Verlauf ähnelt sehr dem Verlauf für das  $\text{Al}/\text{SO}_4$ -Verhältnis für  $h = 0.22$ .



**Abbildung A.27:** Diffraktogramm für das Al/SO<sub>4</sub>-Verhältnis von  $h = 2$  nach einer Reaktionszeit von 26.30 min im Vergleich zum berechneten Diffraktogramm für die monokline Phase M. ZP liegt als Hauptphase vor. Die gestrichelten Linien zeigen die intensivsten Reflexe der monoklinen Phase.



# Literaturverzeichnis

- [1] Ostwald, W. Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper. *Z. Phys. Chem.* **1897**, *22*, 289–330.
- [2] De Yoreo, J. J.; Gilbert, P.; Sommerdijk, N.; Penn, R. L.; Whitlam, S.; Joes-ter, D.; Zhang, H. Z.; Rimer, J. D.; Navrotsky, A.; Banfield, J. F.; Wallace, A. F.; Michel, F. M.; Meldrum, F. C.; Colfen, H.; Dove, P. M. Crystallization by particle attachment in synthetic, biogenic, and geologic environments. *Science* **2015**, *349*, 1–9.
- [3] Aizenberg, J.; Black, A. J.; Whitesides, G. M. Control of crystal nucleation by patterned self-assembled monolayers. *Nature* **1999**, *398*, 495–498.
- [4] Pienack, N.; Bensch, W. In-situ-Verfolgung der Bildung kristalliner Feststoffe. *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2062–2083.
- [5] ISO, *ISO/TS 80004-2:2015(en), Nanotechnologies — Vocabulary — Part 2: Nano-objects*.
- [6] Gleiter, H. Nanocrystalline Materials. *Prog. Mater. Sci.* **1989**, *33*, 223–315.
- [7] McHale, J. M.; Navrotsky, A.; Perrotta, A. J. Effects of increased surface area and chemisorbed H<sub>2</sub>O on the relative stability of nanocrystalline  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Phys. Chem. B.* **1997**, *101*, 603–613.
- [8] Ziolo, R. F.; Giannelis, E. P.; Weinstein, B. A.; O'Horo, M. P.; Ganguly, B. N.; Mehrotra, V.; Russell, M. W.; Huffman, D. R. Matrix-mediated synthesis of nano-crystalline  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: a new optically transparent magnetic material. *Science* **1992**, *257*, 219–223.
- [9] Laurent, S.; Forge, D.; Port, M.; Roch, A.; Robic, C.; Elst, L. V.; Muller, R. N. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2064–2110.

- [10] Cornell, R. M.; Schwertmann, U. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*; John Wiley & Sons, 2003.
- [11] Mackay, A. Beta-ferric oxyhydroxide-akaganéite. *Mineral. Mag.* **1962**, *33*, 270–280.
- [12] Ståhl, K.; Nielsen, K.; Jiang, J.; Lebech, B.; Hanson, J. C.; Norby, P.; van Landschot, J. On the akaganéite crystal structure, phase transformations and possible role in post-excavational corrosion of iron artifacts. *Corros. Sci.* **2003**, *45*, 2563–2575.
- [13] Weiser, H. B.; Milligan, W. X-ray studies on the hydrous oxides. V. Beta ferric oxide monohydrate. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 238–241.
- [14] Weiser, H. B.; Milligan, W. X-ray studies on the hydrous oxides. VII. Ferric oxide. *J. Phys. Chem.* **1935**, *39*, 25–34.
- [15] Post, J. E.; Heaney, P. J.; Dreele, R. B. V.; Hanson, J. C. Neutron and temperature-resolved synchrotron X-ray powder diffraction study of akaganéite. *Am. Mineral.* **2003**, *88*, 782–788.
- [16] Reguer, S.; Mirambet, F.; Dooryhee, E.; Hodeau, J. L.; Dillmann, P.; Lagarde, P. Structural evidence for the desalination of akaganeite in the preservation of iron archaeological objects, using synchrotron X-ray powder diffraction and absorption spectroscopy. *Corros. Sci.* **2009**, *51*, 2795–2802.
- [17] Cai, J.; Liu, J.; Gao, Z.; Navrotsky, A.; Suib, S. L. Synthesis and anion exchange of tunnel structure akaganeite. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4595–4602.
- [18] Post, J. E.; Buchwald, V. F. Crystal structure refinement of akaganeite. *Am. Mineral.* **1991**, *76*, 272–277.
- [19] Dousma, J.; Van den Hoven, T.; De Bruyn, P. The influence of chloride ions on the formation of iron(III) oxyhydroxide. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 1089–1093.
- [20] Bottero, J. Y.; Manceau, A.; Villieras, F.; Tchoubar, D. Structure and mechanisms of formation of iron oxide hydroxide (chloride) polymers. *Langmuir* **1994**, *10*, 316–319.
- [21] Combes, J. M.; Manceau, A.; Calas, G. XAS study of the evolution of local order around Fe(III) in the solution to gel to  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transformation. *Phys. B* **1989**, *158*, 419–420.

- [22] Combes, J. M.; Manceau, A.; Calas, G.; Bottero, J. Y. Formation of ferric oxides from aqueous solutions: a polyhedral approach by X-ray absorption spectroscopy: I. Hydrolysis and formation of ferric gels. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1989**, *53*, 583–594.
- [23] Manceau, A. Comment on “Direct observation of tetrahedrally coordinated Fe (III) in ferrihydrite”. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 6882–6884.
- [24] Feitknecht, W. Über die Hydrolyse von Eisen(III)Salzlösungen. I. Die Hydrolyse der Lösungen von Eisen(III)chlorid. *Helvetica* **1973**, *56*, 2847–2856.
- [25] Bakoyannakis, D. N.; Deliyanni, E. A.; Zouboulis, A. I.; Matis, K. A.; Nalbandian, L.; Kehagias, T. Akaganeite and goethite-type nanocrystals: synthesis and characterization. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2003**, *59*, 35–42.
- [26] Kiyama, M.; Takada, T. Iron compounds formed by the aerial oxidation of ferrous salt solutions. *B. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 1923–1924.
- [27] Manceau, A.; Drits, V. Local structure of ferrihydrite and feroxyhite by EXAFS spectroscopy. *Clay Miner.* **1993**, *28*, 165–184.
- [28] Zhao, J.; Lin, W.; Chang, Q.; Li, W.; Lai, Y. Adsorptive characteristics of akaganeite and its environmental applications: a review. *Environ. Technol. Rev.* **2012**, *1*, 114–126.
- [29] Flynn, C. M. Hydrolysis of inorganic iron(III) salts. *Chem. Rev.* **1984**, *84*, 31–41.
- [30] Jolivet, J.-P.; Tronc, E.; Chanéac, C. Iron oxides: from molecular clusters to solid. a nice example of chemical versatility. *C. R. Geosci.* **2006**, *338*, 488–497.
- [31] Deliyanni, E. A.; Bakoyannakis, D. N.; Zouboulis, A. I.; Matis, K. A. Sorption of As(V) ions by akaganéite-type nanocrystals. *Chemosphere* **2003**, *50*, 155–163.
- [32] Deliyanni, E. A.; Nalbandian, L.; Matis, K. A. Adsorptive removal of arsenites by a nanocrystalline hybrid surfactant–akaganeite sorbent. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *302*, 458–466.
- [33] Lazaridis, N.; Bakoyannakis, D.; Deliyanni, E. Chromium (VI) sorptive removal from aqueous solutions by nanocrystalline akaganeite. *Chemosphere* **2005**, *58*, 65–73.

- [34] Deliyanni, E.; Matis, K. Sorption of Cd ions onto akaganeite-type nanocrystals. *Sep. Purif. Technol.* **2005**, *45*, 96–102.
- [35] Gossuin, Y.; Colet, J.-M.; Roch, A.; Muller, R. N.; Gillis, P. Cesium adsorption in hydrated iron oxide particles suspensions: an NMR study. *J. Magn. Reson.* **2002**, *157*, 132–136.
- [36] Deliyanni, E.; Peleka, E.; Matis, K. Removal of zinc ion from water by sorption onto iron-based nanoadsorbent. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *141*, 176–184.
- [37] Yusan, S.; Erenturk, S. A. Adsorption equilibrium and kinetics of U(VI) on beta type of akaganeite. *Desalination* **2010**, *263*, 233–239.
- [38] Trolard, F.; Génin, J. M. R.; Abdelmoula, M.; Bourrié, G.; Humbert, B.; Herbillon, A. Identification of a green rust mineral in a reductomorphic soil by Mossbauer and Raman spectroscopies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1997**, *61*, 1107–1111.
- [39] Trolard, F.; Bourrié, G.; Abdelmoula, M.; Refait, P.; Feder, F. Fougerite, a new mineral of the pyroaurite-iowaite group: description and crystal structure. *Clays Clay Min.* **2007**, *55*, 323–334.
- [40] Pineau, S.; Sabot, R.; Quillet, L.; Jeannin, M.; Caplat, C.; Dupont-Morral, I.; Refait, P. Formation of the Fe(II–III) hydroxysulphate green rust during marine corrosion of steel associated to molecular detection of dissimilatory sulphite-reductase. *Corros. Sci.* **2008**, *50*, 1099–1111.
- [41] McGill, I. R.; McEnaney, B.; Smith, D. C. Crystal structure of green rust formed by corrosion of cast iron. *Nature* **1976**, *259*, 200–201.
- [42] Bernal, J. D. The oxides and hydroxides of iron and their structural interrelationships. *Clay Miner.* **1959**, *4*, 15–30.
- [43] Vinš, J.; Šubrt, J.; Zapletal, V.; Hanousek, F. Preparation and properties of green rust type substances. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1987**, *52*, 93–102.
- [44] Choi, J.; Batchelor, B. Nitrate reduction by fluoride green rust modified with copper. *Chemosphere* **2008**, *70*, 1108–1116.
- [45] Drissi, S. H.; Refait, P.; Abdelmoula, M.; Génin, J. M. R. The preparation and thermodynamic properties of Fe(II)-Fe(III) hydroxide-carbonate (green rust 1); Pourbaix diagram of iron in carbonate-containing aqueous media. *Corros. Sci.* **1995**, *37*, 2025–2041.



- [46] Taylor, R. Formation and properties of Fe(II) Fe(III) hydroxy-carbonate and its possible significance in soil formation. *Clay Miner.* **1980**, *15*, 369–382.
- [47] Ruby, C.; Usman, M.; Naille, S.; Hanna, K.; Carteret, C.; Mullet, M.; François, M.; Abdelmoula, M. Synthesis and transformation of iron-based layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci.* **2010**, *48*, 195–202.
- [48] Simon, L.; François, M.; Refait, P.; Renaudin, G.; Lelaurain, M.; Génin, J.-M. R. Structure of the Fe(II-III) layered double hydroxysulphate green rust two from Rietveld analysis. *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 327–334.
- [49] Refait, P.; Abdelmoula, M.; Génin, J.-M.; Jeannin, M. Synthesis and characterisation of the Fe(II–III) hydroxy-formate green rust. *Hyperfine Interact.* **2006**, *167*, 717–722.
- [50] Refait, P.; Charton, A.; Génin, J. M. R. Identification, composition, thermodynamic and structural properties of a pyroaurite-like iron(II)-iron(III) hydroxy-oxalate green rust. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1998**, *35*, 655–666.
- [51] Sabot, R.; Jeannin, M.; Gadouleau, M.; Guo, Q.; Sicre, E.; Refait, P. Influence of lactate ions on the formation of rust. *Corros. Sci.* **2007**, *49*, 1610–1624.
- [52] Ayala-Luis, K.; Kaldor, D.; Koch, C. B.; Strobel, B. W.; Hansen, H. C. B. Synthesis of linear alkylbenzene sulphonate intercalated iron(II) iron(III) hydroxide sulphate (green rust) and adsorption of carbon tetrachloride. *Clay Miner.* **2007**, *42*, 307–317.
- [53] Ayala-Luis, K. B.; Koch, C. B.; Hansen, H. C. B. One-pot synthesis and characterization of Fe(II)–Fe(III) hydroxide (green rust) intercalated with C9–C14 linear alkyl carboxylates. *Appl. Clay Sci.* **2010**, *50*, 512–519.
- [54] Ayala-Luis, K. B.; Koch, C. B.; Hansen, H. C. B. Intercalation of linear C9–C16 carboxylates in layered Fe(II)–Fe(III)-hydroxides (green rust) via ion exchange. *Appl. Clay Sci.* **2010**, *48*, 334–341.
- [55] Usman, M.; Byrne, J. M.; Chaudhary, A.; Orsetti, S.; Hanna, K.; Ruby, C.; Kappeler, A.; Haderlein, S. B. Magnetite and green rust: synthesis, properties, and environmental applications of mixed-valent iron minerals. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 3251–3304.

- [56] Refait, P.; Drissi, S. H.; Pytkiewicz, J.; Génin, J. M. R. The anionic species competition in iron aqueous corrosion: role of various green rust compounds. *Corros. Sci.* **1997**, *39*, 1699–1710.
- [57] Génin, J.-M.; Christy, A.; Kuzmann, E.; Mills, S.; Ruby, C. Structure and occurrences of green rust related new minerals of the fougérite group, trébeurdenite and mössbauerite, belonging to the hydrotalcite supergroup; how Mössbauer spectroscopy helps XRD. *Hyperfine Interact.* **2014**, *226*, 459–482.
- [58] Refait, P.; Simon, L.; Génin, J.-M. R. Reduction of  $\text{SeO}_4^{2-}$  anions and anoxic formation of iron(II)-iron(III) hydroxy-selenate green rust. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 819–825.
- [59] Refait, P. H.; Abdelmoula, M.; Génin, J. M. R. Mechanisms of formation and structure of green rust one in aqueous corrosion of iron in the presence of chloride ions. *Corros. Sci.* **1998**, *40*, 1547–1560.
- [60] Legrand, L.; Abdelmoula, M.; Géhin, A.; Chaussé, A.; Génin, J. M. R. Electrochemical formation of a new Fe(II)-Fe(III) hydroxy-carbonate green rust: characterisation and morphology. *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 1815–1822.
- [61] Stumm, W.; Lee, G. F. Oxygenation of ferrous iron. *Ind. Eng. Chem.* **1961**, *53*, 143–146.
- [62] Génin, J.-M. R.; Ruby, C.; Géhin, A.; Refait, P. Synthesis of green rusts by oxidation of  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , their products of oxidation and reduction of ferric oxyhydroxides;  $E_h$ -pH Pourbaix diagrams. *C. R. Geosci.* **2006**, *338*, 433–446.
- [63] Génin, J.-M. R.; Abdelmoula, M.; Ruby, C.; Upadhyay, C. Speciation of iron; characterisation and structure of green rusts and FeII–III oxyhydroxycarbonate fougérite. *C. R. Geosci.* **2006**, *338*, 402–419.
- [64] Misawa, T.; Hashimoto, K.; Shimodaira, S. Formation of  $\text{Fe}(\text{II})_1\text{-Fe}(\text{III})_1$  intermediate green complex on oxidation of ferrous ion in neutral and slightly alkaline sulphate solutions. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *35*, 4167–4174.
- [65] Šolcová, A.; Šubrt, J.; Vinš, J.; Hanousek, F.; Zapletal, V.; Tláškal, J. Oxidation of ferrous sulphate in neutral and weakly alkaline solutions. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1981**, *46*, 3049–3056.

- [66] Taylor, R. Influence of chloride on the formation of iron oxides from Fe(II) chloride. II. Effect of [Cl] on the formation of lepidocrocite and its crystallinity. *Clays Clay Min.* **1984**, *32*, 175–180.
- [67] Jolivet, J. P.; Belleville, P.; Tronc, E.; Livage, J. Influence of Fe(II) on the formation of the spinel iron oxide in alkaline medium. *Clays Clay Min.* **1992**, *40*, 531–539.
- [68] Bocher, F.; Géhin, A.; Ruby, C.; Ghanbaja, J.; Abdelmoula, M.; Génin, J.-M. R. Coprecipitation of Fe(II–III) hydroxycarbonate green rust stabilised by phosphate adsorption. *Solid State Sci* **2004**, *6*, 117–124.
- [69] Ruby, C.; Aïssa, R.; Géhin, A.; Cortot, J.; Abdelmoula, M.; Génin, J.-M. Green rusts synthesis by coprecipitation of FeII–FeIII ions and mass-balance diagram. *C. R. Geosci.* **2006**, *338*, 420–432.
- [70] Tamura, H.; Kawamura, S.; Hagayama, M. Acceleration of the oxidation of  $\text{Fe}_2^+$  ions by Fe(III)-oxyhydroxides. *Corros. Sci.* **1980**, *20*, 963–971.
- [71] Morgan, B.; Lahav, O. The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by  $\text{O}_2$  in aqueous solution—basic principles and a simple heuristic description. *Chemosphere* **2007**, *68*, 2080–2084.
- [72] Mann, S.; Sparks, N. H.; Couling, S. B.; Larcombe, M. C.; Frankel, R. B. Crystallochemical characterization of magnetic spinels prepared from aqueous solution. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1989**, *85*, 3033–3044.
- [73] Aïssa, R.; Francois, M.; Ruby, C.; Fauth, F.; Medjahdi, G.; Abdelmoula, M.; Génin, J.-M. Formation and crystallographical structure of hydroxysulphate and hydroxycarbonate green rusts synthesised by coprecipitation. *J. Phys. Chem. Solids* **2006**, *67*, 1016–1019.
- [74] Ruby, C.; Géhin, A.; Abdelmoula, M.; Génin, J.-M. R.; Jolivet, J.-P. Coprecipitation of Fe(II) and Fe(III) cations in sulphated aqueous medium and formation of hydroxysulphate green rust. *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 1055–1062.
- [75] Refait, P.; Nguyen, D.; Jeannin, M.; Sable, S.; Langumier, M.; Sabot, R. Electrochemical formation of green rusts in deaerated seawater-like solutions. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 6481–6488.
- [76] Sumoondur, A.; Shaw, S.; Ahmed, I.; Benning, L. G. Green rust as a precursor for magnetite: an in situ synchrotron based study. *Mineral. Mag.* **2008**, *72*, 201–204.

- [77] E Latta, D.; I Boyanov, M.; M Kemner, K.; Loughlin, E.; Scherer, M. Reaction of uranium (VI) with green rusts: effect of interlayer anion. *Curr. Inorg. Chem.* **2015**, *5*, 156–168.
- [78] Jönsson, J.; Sherman, D. M. Sorption of As(III) and As(V) to siderite, green rust (fougerite) and magnetite: implications for arsenic release in anoxic groundwaters. *Chem. Geol.* **2008**, *255*, 173–181.
- [79] O’Loughlin, E. J.; Kelly, S. D.; Kemner, K. M.; Csencsits, R.; Cook, R. E. Reduction of Ag(I), Au(III), Cu(II), and Hg(II) by FeII/FeIII hydroxysulfate green rust. *Chemosphere* **2003**, *53*, 437–446.
- [80] Williams, A. G.; Scherer, M. M. Kinetics of Cr (VI) reduction by carbonate green rust. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 3488–3494.
- [81] Myneni, S.; Tokunaga, T. K.; Brown, G. Abiotic selenium redox transformations in the presence of Fe(II, III)oxides. *Science* **1997**, *278*, 1106–1109.
- [82] O’Loughlin, E. J.; Burris, D. R. Reduction of halogenated ethanes by green rust. *Environ. Toxicol. Chem.* **2004**, *23*, 41–48.
- [83] Nadoll, P.; Angerer, T.; Mauk, J. L.; French, D.; Walshe, J. The chemistry of hydrothermal magnetite: a review. *Ore Geol. Rev.* **2014**, *61*, 1–32.
- [84] Prins, P. Composition of magnetite from carbonatites. *Lithos* **1972**, *5*, 227–240.
- [85] Annersten, H. A mineral chemical study of a metamorphosed iron formation in northern sweden. *Lithos* **1968**, *1*, 374–397.
- [86] Viana, J.; Couceiro, P.; Pereira, M.; Fabris, J.; Fernandes Filho, E.; Schaefer, C.; Rechenberg, H.; Abrahão, W.; Mantovani, E. Occurrence of magnetite in the sand fraction of an oxisol in the brazilian savanna ecosystem, developed from a magnetite-free lithology. *Soil Res.* **2006**, *44*, 71–83.
- [87] Kissel, C.; Liu, Z.; Li, J.; Wandres, C. Magnetic minerals in three Asian rivers draining into the south china sea: pearl, red, and Mekong rivers. *Geochem., Geophys., Geosyst.* **2016**, *17*, 1678–1693.
- [88] Géhin, A.; Ruby, C.; Abdelmoula, M.; Benali, O.; Ghanbaja, J.; Refait, P.; Génin, J.-M. R. Synthesis of Fe(II-III)hydroxysulphate green rust by coprecipitation. *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 61–66.

- [89] Hill, R. J.; Craig, J. R.; Gibbs, G. Systematics of the spinel structure type. *Phys. Chem. Miner.* **1979**, *4*, 317–339.
- [90] Vandenberghe, R.; Barrero, C.; Da Costa, G.; Van San, E.; De Grave, E. Mössbauer characterization of iron oxides and (oxy)hydroxides: the present state of the art. *Hyperfine Interact.* **2000**, *126*, 247–259.
- [91] Bastow, T. J.; Trinchi, A.; Hill, M. R.; Harris, R.; Muster, T. H. Vacancy ordering in  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals observed by <sup>57</sup>Fe NMR. *J. Magn. Magn. Mater.* **2009**, *321*, 2677–2681.
- [92] Jørgensen, J.-E.; Mosegaard, L.; Thomsen, L. E.; Jensen, T. R.; Hanson, J. C. Formation of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and vacancy ordering: an in situ X-ray powder diffraction study. *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 180–185.
- [93] Grau-Crespo, R.; Al-Baitai, A. Y.; Saadoune, I.; De Leeuw, N. H. Vacancy ordering and electronic structure of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemite): a theoretical investigation. *J. Phys.: Condens. Matter* **2010**, *22*, 255401.
- [94] Hägg, G. Die Kristallstruktur des magnetischen Ferrioxys,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Z. Phys. Chem.* **1935**, *29*, 95–103.
- [95] Braun, P. B. A superstructure in spinels. *Nature* **1952**, *170*, 1123.
- [96] Van Oosterhout, G. W.; Rooijmans, C. J. M. A new superstructure in gamma-ferric oxide. *Nature* **1958**, *181*, 44.
- [97] Massart, R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE T. Magn.* **1981**, *17*, 1247–1248.
- [98] Vayssières, L.; Chanéac, C.; Tronc, E.; Jolivet, J. P. Size tailoring of magnetite particles formed by aqueous precipitation: an example of thermodynamic stability of nanometric oxide particles. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *205*, 205–212.
- [99] Gnanaprakash, G.; Mahadevan, S.; Jayakumar, T.; Kalyanasundaram, P.; Philip, J.; Raj, B. Effect of initial pH and temperature of iron salt solutions on formation of magnetite nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* **2007**, *103*, 168–175.
- [100] Hribernik, S.; Sfiligoj-Smole, M.; Bele, M.; Gyergyek, S.; Jamnik, J.; Stana-Kleinschek, K. Synthesis of magnetic iron oxide particles: development of an in situ coating procedure for fibrous materials. *Colloids Surf. A* **2012**, *400*, 58–66.

- [101] Baumgartner, J.; Dey, A.; Bomans, P. H. H.; Le Coadou, C.; Fratzl, P.; Sommerdijk, N.; Faivre, D. Nucleation and growth of magnetite from solution. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 310–314.
- [102] Fang, M.; Strom, V.; Olsson, R. T.; Belova, L.; Rao, K. V. Particle size and magnetic properties dependence on growth temperature for rapid mixed co-precipitated magnetite nanoparticles. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 1–9.
- [103] Tronc, E.; Belleville, P.; Jolivet, J. P.; Livage, J. Transformation of ferric hydroxide into spinel by Fe(II) adsorption. *Langmuir* **1992**, *8*, 313–319.
- [104] Ahn, T.; Kim, J. H.; Yang, H.-M.; Lee, J. W.; Kim, J.-D. Formation pathways of magnetite nanoparticles by coprecipitation method. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 6069–6076.
- [105] Roth, H.-C.; Schwaminger, S. P.; Schindler, M.; Wagner, F. E.; Berensmeier, S. Influencing factors in the CO-precipitation process of superparamagnetic iron oxide nano particles: a model based study. *J. Magn. Magn. Mater.* **2015**, *377*, 81–89.
- [106] Faiyas, A. P. A.; Vinod, E. M.; Joseph, J.; Ganesan, R.; Pandey, R. K. Dependence of pH and surfactant effect in the synthesis of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles and its properties. *J. Magn. Magn. Mater.* **2010**, *322*, 400–404.
- [107] Babes, L.; Denizot, B.; Tanguy, G.; Le Jeune, J. J.; Jallet, P. Synthesis of iron oxide nanoparticles used as MRI contrast agents: a parametric study. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *212*, 474–482.
- [108] Derjaguin, B. V.; Landau, L. D. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta Physicochim. USSR* **1941**, *14*, 633–662.
- [109] Verwey, E. J. W.; Overbeek, J. T. G.; Nes, K. v. *Theory of the stability of lyophobic colloids; the interaction of sol particles having an electric double layer*; Elsevier Pub. Co.: New York, 1948.
- [110] Faraji, M.; Yamini, Y.; Tahmasebi, E.; Saleh, A.; Nourmohammadian, F. Cetyltrimethylammonium bromide-coated magnetite nanoparticles as highly efficient adsorbent for rapid removal of reactive dyes from the textile companies' wastewaters. *J. Iran. Chem. Soc.* **2010**, *7*, 130–144.

- [111] Hong, R. Y.; Feng, B.; Chen, L. L.; Liu, G. H.; Li, H. Z.; Zheng, Y.; Wei, D. G. Synthesis, characterization and MRI application of dextran-coated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles. *Biochem. Eng. J.* **2008**, *42*, 290–300.
- [112] Nguyen Thanh, H.; Lam Thi Kieu, G.; Nguyen Thanh, B.; Le Quoc, M. Surface modification of iron oxide nanoparticles and their conjunction with water soluble polymers for biomedical application. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2009**, *187*, 1–5.
- [113] Tao, K.; Song, S.; Ding, J.; Dou, H. J.; Sun, K. Carbonyl groups anchoring for the water dispersibility of magnetite nanoparticles. *Colloid Polym. Sci.* **2011**, *289*, 361–369.
- [114] Illés, E.; Tombácz, E. The effect of humic acid adsorption on pH-dependent surface charging and aggregation of magnetite nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *295*, 115–123.
- [115] Li, Y.-S.; Church, J. S.; Woodhead, A. L. Infrared and Raman spectroscopic studies on iron oxide magnetic nano-particles and their surface modifications. *J. Magn. Magn. Mater.* **2012**, *324*, 1543–1550.
- [116] Mandel, K.; Hutter, F.; Gellermann, C.; Sextl, G. Stabilisation effects of superparamagnetic nanoparticles on clustering in nanocomposite microparticles and on magnetic behaviour. *J. Magn. Magn. Mater.* **2013**, *331*, 269–275.
- [117] Chastellain, M.; Petri, A.; Hofmann, H. Particle size investigations of a multistep synthesis of PVA coated superparamagnetic nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *278*, 353–360.
- [118] Masoudi, A.; Madaah Hosseini, H. R.; Shokrgozar, M. A.; Ahmadi, R.; Oghabian, M. A. The effect of poly(ethylene glycol) coating on colloidal stability of superparamagnetic iron oxide nanoparticles as potential MRI contrast agent. *Int. J. Pharm.* **2012**, *433*, 129–141.
- [119] Aرسالani, N.; Fattahi, H.; Nazarpour, M. Synthesis and characterization of PVP-functionalized superparamagnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles as an MRI contrast agent. *Express Polym. Lett.* **2010**, *4*, 329–338.
- [120] Peng, Q.; Gan, J.; Wang, S.; Kong, L.; Chen, G.; Yang, Y.; Huang, G. Controlled synthesis of amine-capped  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles by a one-step process. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 7713–7717.

- [121] Xia, T.; Wang, J. P.; Wu, C. L.; Meng, F. C.; Shi, Z.; Lian, J.; Feng, J.; Meng, J. Novel complex-coprecipitation route to form high quality triethanolamine-coated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocrystals: their high saturation magnetizations and excellent water treatment properties. *Crystengcomm* **2012**, *14*, 5741–5744.
- [122] Barrera, C.; Herrera, A. P.; Bezares, N.; Fachini, E.; Olayo-Valles, R.; Hinestroza, J. P.; Rinaldi, C. Effect of poly(ethylene oxide)-silane graft molecular weight on the colloidal properties of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *377*, 40–50.
- [123] Bateer, B.; Tian, C.; Qu, Y.; Du, S.; Tan, T.; Wang, R.; Tian, G.; Fu, H. Facile synthesis and shape control of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocrystals with good dispersion and stabilization. *Crystengcomm* **2013**, *15*, 3366–3371.
- [124] Bronstein, L. M.; Huang, X.; Retrum, J.; Schmucker, A.; Pink, M.; Stein, B. D.; Dragnea, B. Influence of iron oleate complex structure on iron oxide nanoparticle formation. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3624–3632.
- [125] Cabot, A.; Puentes, V. F.; Shevchenko, E.; Yin, Y.; Balcells, L.; Marcus, M. A.; Hughes, S. M.; Alivisatos, A. P. Vacancy coalescence during oxidation of iron nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10358–10360.
- [126] Verges, M. A.; Costo, R.; Roca, A. G.; Marco, J. F.; Goya, G. F.; Serna, C. J.; Morales, M. P. Uniform and water stable magnetite nanoparticles with diameters around the monodomain-multidomain limit. *J. Phys. Appl. Phys.* **2008**, *41*, 1–10.
- [127] Bremholm, M.; Felicissimo, M.; Iversen, B. Time-resolved in situ synchrotron X-ray study and large-scale production of magnetite nanoparticles in supercritical water. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4788–4791.
- [128] Xiao, L.; Li, J.; Brougham, D. F.; Fox, E. K.; Feliu, N.; Bushmelev, A.; Schmidt, A.; Mertens, N.; Kiessling, F.; Valldor, M.; Fadeel, B.; Mathur, S. Water-soluble superparamagnetic magnetite nanoparticles with biocompatible coating for enhanced magnetic resonance imaging. *ACS Nano* **2011**, *5*, 6315–6324.
- [129] Chin, A. B.; Yaacob, I. I. Synthesis and characterization of magnetic iron oxide nanoparticles via w/o microemulsion and Massart’s procedure. *J. Mater. Process. Technol.* **2007**, *191*, 235–237.
- [130] Albornoz, C.; Jacobo, S. E. Preparation of a biocompatible magnetic film from an aqueous ferrofluid. *J. Magn. Magn. Mater.* **2006**, *305*, 12–15.



- [131] Regazzoni, A. E.; Urrutia, G. A.; Blesa, M. A.; Maroto, A. J. G. Some observations on the composition and morphology of synthetic magnetites obtained by different routes. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, *43*, 1489–1493.
- [132] Kim, E. H.; Ahn, Y.; Lee, H. S. Biomedical applications of superparamagnetic iron oxide nanoparticles encapsulated within chitosan. *J. Alloys Compd.* **2007**, *434–435*, 633–636.
- [133] Muraliganth, T.; Vadivel Murugan, A.; Manthiram, A. Facile synthesis of carbon-decorated single-crystalline Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-nanowires and their application as high performance anode in lithium ion batteries. *Chem. Commun.* **2009**, 7360–7362.
- [134] Solano, E.; Perez-Mirabet, L.; Martinez-Julian, F.; Guzmán, R.; Arbiol, J.; Puig, T.; Obradors, X.; Yañez, R.; Pomar, A.; Ricart, S.; Ros, J. Facile and efficient one-pot solvothermal and microwave-assisted synthesis of stable colloidal solutions of MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel magnetic nanoparticles. *J. Nanopart. Res.* **2012**, *14*, 1–15.
- [135] Andersen, H. L.; Jensen, K. M. .; Tyrsted, C.; Bøjesen, E. D.; Christensen, M. Size and size distribution control of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystallites: an in situ study. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 1307–1313.
- [136] Jensen, K. M. O.; Andersen, H. L.; Tyrsted, C.; Bojesen, E. D.; Dippel, A. C.; Lock, N.; Billinge, S. J. L.; Iversen, B. B.; Christensen, M. Mechanisms for iron oxide formation under hydrothermal conditions: an in situ total scattering study. *ACS Nano* **2014**, *8*, 10704–10714.
- [137] Morris, R. V.; Golden, D.; Shelfer, T. D.; Lauer, H. Lepidocrocite to maghemite to hematite: a pathway to magnetic and hematitic martian soil. *Meteorit. Planet. Sci.* **1998**, *33*, 743–751.
- [138] Schwertmann, U.; Fechter, H. The formation of green rust and its transformation to lepidocrocite. *Clay Miner.* **1994**, *29*, 87–92.
- [139] Mayo, J.; Yavuz, C.; Yean, S.; Cong, L.; Shipley, H.; Yu, W.; Falkner, J.; Kan, A.; Tomson, M.; Colvin, V. The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2007**, *8*, 71–75.
- [140] Chowdhury, S. R.; Yanful, E. K. Arsenic and chromium removal by mixed magnetite–maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal. *J. Environ. Manage.* **2010**, *91*, 2238–2247.

- [141] Yavuz, C. T.; Mayo, J.; William, W. Y.; Prakash, A.; Falkner, J. C.; Yean, S.; Cong, L.; Shipley, H. J.; Kan, A.; Tomson, M. Low-field magnetic separation of monodisperse  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocrystals. *Science* **2006**, *314*, 964–967.
- [142] Sun, C.; Du, K.; Fang, C.; Bhattarai, N.; Veisoh, O.; Kievit, F.; Stephen, Z.; Lee, D.; Ellenbogen, R. G.; Ratner, B.; Zhang, M. PEG-mediated synthesis of highly dispersive multifunctional superparamagnetic nanoparticles: their physico-chemical properties and function in vivo. *ACS Nano* **2010**, *4*, 2402–2410.
- [143] Weissleder, R.; Stark, D. D.; Engelstad, B. L.; Bacon, B. R.; Compton, C. C.; White, D. L.; Jacobs, P.; Lewis, J. Superparamagnetic iron oxide: pharmacokinetics and toxicity. *Am. J. Roentgenol.* **1989**, *152*, 167–173.
- [144] Sun, C.; Lee, J. S. H.; Zhang, M. Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery. *Adv. Drug Delivery Rev.* **2008**, *60*, 1252–1265.
- [145] Omuro, A.; DeAngelis, L. M. Glioblastoma and other malignant gliomas: a clinical review. *JAMA* **2013**, *310*, 1842–1850.
- [146] Xing, R.; Liu, G.; Zhu, J.; Hou, Y.; Chen, X. Functional magnetic nanoparticles for non-viral gene delivery and MR imaging. *Pharm. Res.* **2014**, *31*, 1377–1389.
- [147] Kolosnjaj-Tabi, J.; Di Corato, R.; Lartigue, L.; Marangon, I.; Guardia, P.; Silva, A. K.; Luciani, N.; Clément, O.; Flaud, P.; Singh, J. V. Heat-generating iron oxide nanocubes: subtle “destructurators” of the tumoral microenvironment. *ACS Nano* **2014**, *8*, 4268–4283.
- [148] Moroz, P.; Jones, S. K.; Gray, B. N. Magnetically mediated hyperthermia: current status and future directions. *Int. J. Hyperthermia* **2002**, *18*, 267–284.
- [149] Dickson, K. K.; Diego, A. R.; Carl, A. B. Gold hybrid nanoparticles for targeted phototherapy and cancer imaging. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 1–10.
- [150] Taylor, S. R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1964**, *28*, 1273–1285.
- [151] Baes, C. J.; Mesmer, R. *The hydrolysis of cations*; John Wiley and Sons, New York, 1976.
- [152] Jolivet, J.-P.; Henry, M.; Livage, J. *Metal oxide chemistry and synthesis: from solution to solid state*; Wiley-Blackwell, 2000.

- [153] Basolo, F.; Pearson, R. G. *Mechanisms of inorganic reactions: a study of metal complexes in solution*; John Wiley and Sons: New York, 1958.
- [154] Goldschmidt, V. M. The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. *J. Chem. Soc.* **1937**, 655–673.
- [155] Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr., Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.
- [156] Ruby, C.; Abdelmoula, M.; Aissa, R.; Medjahdi, G.; Brunelli, M.; François, M. Aluminium substitution in iron(II–III)-layered double hydroxides: formation and cationic order. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 2285–2291.
- [157] Jander, G.; Winkel, A. Über amphotere Oxydhydrate, deren wäßrige Lösungen und kristallisierende Verbindungen. XII Mitteilung. Hydrolysierende Systeme und ihre Aggregationsprodukte mit besonderer Berücksichtigung der Erscheinungen in wäßrigen Aluminiumsalzlösungen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1931**, *200*, 257–278.
- [158] Brosset, C.; Biedermann, G.; Sillen, L. G. Studies on the hydrolysis of metal ions: XI. The aluminium Ion,  $\text{Al}_{13}$ . *Acta Chem. Scand.* **1954**, *8*, 1917–1926.
- [159] Bi, S.; Wang, C.; Cao, Q.; Zhang, C. Studies on the mechanism of hydrolysis and polymerization of aluminum salts in aqueous solution: correlations between the “core-links” model and “cage-like” Keggin- $\text{Al}_{13}$  model. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 441–455.
- [160] Brosset, C. On the reactions of the aluminum ion with water. *Acta Chem. Scand.* **1952**, *6*, 910–940.
- [161] Hsu, P. H.; Bates, T. F. Formation of X-ray amorphous and crystalline aluminium hydroxides. *Mineral. Mag.* **1964**, *33*, 749–768.
- [162] Johansson, G.; Lundgren, G.; Sillén, L. G.; Söderquist, r. On the crystal structure of a basic aluminium sulfate and the corresponding selenate. *Acta Chem. Scand.* **1960**, *14*, 769–771.
- [163] Johansson, G. On the crystal structure of some basic aluminium salts. *Acta Chem. Scand.* **1960**, *14*, 771–773.

- [164] Wang, S. L.; Wang, M. K.; Tzou, Y. M. Effect of temperatures on formation and transformation of hydrolytic aluminum in aqueous solutions. *Colloids Surf. A* **2003**, *231*, 143–157.
- [165] Ye, C.; Wang, D.; Shi, B.; Ge, X.; Qu, J. Formation and transformation of  $\text{Al}_{13}$  from freshly formed precipitate in partially neutralized  $\text{Al(III)}$  solution. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2007**, *41*, 257–265.
- [166] Chen, Z.; Luan, Z.; Fan, J.; Zhang, Z.; Peng, X.; Fan, B. Effect of thermal treatment on the formation and transformation of Keggin  $\text{Al}_{13}$  and  $\text{Al}_{30}$  species in hydrolytic polymeric aluminum solutions. *Colloids Surf. A* **2007**, *292*, 110–118.
- [167] Fu, G.; Nazar, L. F.; Bain, A. D. Aging processes of alumina sol-gels: characterization of new aluminum polyoxycations by  $^{27}\text{Al}$  NMR spectroscopy. *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 602–610.
- [168] Allouche, L.; Taulelle, F. Conversion of  $\text{Al}_{13}$  Keggin  $\epsilon$  into  $\text{Al}_{30}$ : a reaction controlled by aluminum monomers. *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 1167–1170.
- [169] Shafran, K. L.; Perry, C. C. A systematic investigation of aluminium ion speciation at high temperature. Part 1. Solution studies. *Dalton Trans.* **2005**, 2098–2105.
- [170] Sarpola, A.; Hellman, H.; Hietapelto, V.; Jalonen, J.; Jokela, J.; Rämö, J.; Saukkoripi, J. Hydrolysis products of water treatment chemical aluminium sulfate octadecahydrate by electrospray ionization mass spectrometry. *Polyhedron* **2007**, *26*, 2851–2858.
- [171] Lin, Y.-F.; Lee, D.-J. Electrospray mass spectrometry studies of purified aluminum tridecamer in a 50:50 water/acetonitrile mixture. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 3503–3509.
- [172] Akitt, J. W.; Greenwood, N. N.; Khandelwal, B. L.; Lester, G. D.  $^{27}\text{Al}$  nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis and polymerisation of the hexa-aquo-aluminium(III) cation. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 604–610.
- [173] Allouche, L.; Gérardin, C.; Loiseau, T.; Férey, G.; Taulelle, F.  $\text{Al}_{30}$ : a giant aluminum polycation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 511–514.
- [174] Wang, M.; Muhammed, M. Novel synthesis of  $\text{Al}_{13}$ -cluster based alumina materials. *Nanostruct. Mater.* **1999**, *11*, 1219–1229.

- [175] Klopprogge, J. T.; Seykens, D.; Geus, J. W.; Jansen, J. B. H. Temperature influence on the  $\text{Al}_{13}$  complex in partially neutralized aluminum solutions: a  $^{27}\text{Al}$  nuclear magnetic resonance study. *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, *142*, 87–93.
- [176] Furrer, G.; Gfeller, M.; Wehrli, B. On the chemistry of the kegglin  $\text{Al}_{13}$  polymer: kinetics of proton-promoted decomposition. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1999**, *63*, 3069–3076.
- [177] Hsu, P. H. Effect of temperature on the degradation of  $\text{Al}_{13}$  complex. *Clays Clay Min.* **1997**, *45*, 286–289.
- [178] Parker, W. O.; Kiricsi, I. Aluminum complexes in partially hydrolyzed aqueous  $\text{AlCl}_3$  solutions used to prepare pillared clay catalysts. *Appl. Catal. A* **1995**, *121*, 7–11.
- [179] Tsuchida, T.; Kitamura, K.; Inagaki, M. Formation of crystalline sulfates from  $\text{Al}_{13}$  polymer solutions: effect of washing on the transformation of type I to type II crystals. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1233–1236.
- [180] Klopprogge, J. T.; Geus, J. W.; Jansen, J. B. H.; Seykens, D. Thermal stability of basic aluminum sulfate. *Thermochim. Acta* **1992**, *209*, 265–276.
- [181] Klopprogge, J. T.; Frost, R. L. Raman microscopy study of basic aluminum sulfate. *J. Mater. Sci.* **1999**, *34*, 4199–4202.
- [182] Yamaguchi, N. U.; Hiradate, S.; Mizoguchi, M.; Miyazaki, T. Formation and disappearance of Al tridecamer in the presence of low molecular weight organic ligands. *Soil Sci. Plant Nutr.* **2003**, *49*, 551–556.
- [183] Prodromou, K.; Pavlatou-Ve, A. Formation of aluminum hydroxides as influenced by aluminum salts and bases. *Clays Clay Min.* **1995**, *43*, 111–115.
- [184] Klopprogge, J. T.; Frost, R. L. The dehydroxylation of basic aluminum sulfate: an infrared emission spectroscopic study. *Thermochim. Acta* **1998**, *320*, 245–252.
- [185] Duong, L. V.; Wood, B. J.; Klopprogge, J. T. XPS study of basic aluminum sulphate and basic aluminium nitrate. *Mater. Lett.* **2005**, *59*, 1932–1936.
- [186] Bassett, H.; Goodwin, T. H. 480. The basic aluminium sulphates. *J. Chem. Soc.* **1949**, 2239–2279.

- [187] Shi, B.; Li, G.; Wang, D.; Tang, H. Separation of  $\text{Al}_{13}$  from polyaluminum chloride by sulfate precipitation and nitrate metathesis. *Sep. Purif. Technol.* **2007**, *54*, 88–95.
- [188] Ma, L.; Zhu, J.; He, H.; Tao, Q.; Zhu, R.; Shen, W.; Theng, B. K. G.  $\text{Al}_{13}$ -pillared montmorillonite modified by cationic and zwitterionic surfactants: a comparative study. *Appl. Clay Sci.* **2014**, *101*, 327–334.
- [189] Smart, S. E.; Vaughn, J.; Pappas, I.; Pan, L. Controlled step-wise isomerization of the Keggin-type  $\text{Al}_{13}$  and determination of the  $\gamma\text{-Al}_{13}$  structure. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11352–11354.
- [190] Bersillon, J. L.; Hsu, P. H.; Fiessinger, F. Characterization of hydroxy-aluminum solutions 1. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1980**, *44*, 630–634.
- [191] Bottero, J. Y.; Tchoubar, D.; Cases, J. M.; Fiessinger, F. Investigation of the hydrolysis of aqueous solutions of aluminum chloride. 2. Nature and structure by small-angle X-ray scattering. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 3667–3673.
- [192] Hsu, P. H. Mechanism of gibbsite crystallization from partially neutralized aluminium chloride solutions. *Clays Clay Min.* **1988**, *36*, 25–30.
- [193] Olaya, A.; Moreno, S.; Molina, R. Synthesis of pillared clays with  $\text{Al}_{13}\text{-Fe}$  and  $\text{Al}_{13}\text{-Fe-Ce}$  polymers in solid state assisted by microwave and ultrasound: Characterization and catalytic activity. *Appl. Catal. A* **2009**, *370*, 7–15.
- [194] Johansson, G. The crystal structures of  $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Acta Chem. Scand.* **1962**, *16*, 403–420.
- [195] Johansson, G. On crystal structure of basic aluminium sulfate  $13\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . *Arkiv for kemi* **1963**, *20*, 321–342.
- [196] Zhang, Y. M.; Yang, F. D.; Tang, Y.; Li, H. Facile synthesis of crystalline  $\text{Al}_{13}$  sulfates via direct mixing route. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2006**, *22*, 832–838.
- [197] Seichter, W.; Mögel, H.-J.; Brand, P.; Salah, D. Crystal structure and formation of the aluminium hydroxide chloride  $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_{15} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ . *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 795–797.
- [198] Sun, Z.; Wang, H.; Tong, H.; Sun, S. A giant polyaluminum species  $\text{S-Al}_{32}$  and two aluminum polyoxocations involving coordination by sulfate ions  $\text{S-Al}_{32}$  and  $\text{S-K-Al}_{13}$ . *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 559–564.

- [199] Keggin, J. Structure of the molecule of 12-phosphotungstic acid. *Nature* **1933**, *131*, 908–909.
- [200] Parker, W. O.; Millini, R.; Kiricsi, I. Metal substitution in kegginn-type tridecameric aluminum-oxo-hydroxy clusters. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 571–575.
- [201] Volmer, M.; Weber, . Keimbildung in übersättigten Gebilden. *Z. Phys. Chem.* **1926**, *119*, 277–301.
- [202] Becker, R.; Döring, W. Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen. *Ann. Phys.* **1935**, *416*, 719–752.
- [203] Frenkel, J. A general theory of heterophase fluctuations and pretransition phenomena. *J. Chem. Phys.* **1939**, *7*, 538–547.
- [204] LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847–4854.
- [205] Petsev, D. N.; Chen, K.; Gliko, O.; Vekilov, P. G. Diffusion-limited kinetics of the solution–solid phase transition of molecular substances. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2003**, *100*, 792–796.
- [206] Ostwald, W. Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper. *Z. Phys. Chem.* **1900**, *34*, 495–503.
- [207] Habraken, W. J.; Tao, J.; Brylka, L. J.; Friedrich, H.; Bertinetti, L.; Schenk, A. S.; Verch, A.; Dmitrovic, V.; Bomans, P. H.; Frederik, P. M. Ion-association complexes unite classical and non-classical theories for the biomimetic nucleation of calcium phosphate. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1–12.
- [208] Scheck, J.; Wu, B.; Drechsler, M.; Rosenberg, R.; Van Driessche, A. E. S.; Stawski, T. M.; Gebauer, D. The molecular mechanism of iron(III) oxide nucleation. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 3123–3130.
- [209] Gebauer, D.; Kellermeier, M.; Gale, J. D.; Bergström, L.; Cölfen, H. Pre-nucleation clusters as solute precursors in crystallisation. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2348–2371.
- [210] Wohlrab, S.; Pinna, N.; Antonietti, M.; Cölfen, H. Polymer-induced alignment of DL-Alanine nanocrystals to crystalline mesostructures. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2903–2913.

- [211] Sun, S.; Gebauer, D.; Cölfen, H. Alignment of amorphous iron oxide clusters: a non-classical mechanism for magnetite formation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4042–4046.
- [212] Niederberger, M.; Cölfen, H. Oriented attachment and mesocrystals: non-classical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3271–3287.
- [213] Sadeghi, O.; Zakharov, L. N.; Nyman, M. Aqueous formation and manipulation of the iron-oxo Keggin ion. *Science* **2015**, *347*, 1359–1362.
- [214] Frandsen, C.; Legg, B. A.; Comolli, L. R.; Zhang, H.; Gilbert, B.; Johnson, E.; Banfield, J. F. Aggregation-induced growth and transformation of  $\beta$ -FeOOH nanorods to micron-sized  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spindles. *CrystEngComm* **2014**, *16*, 1451–1458.
- [215] Yuwono, V. M.; Burrows, N. D.; Soltis, J. A.; Penn, R. L. Oriented aggregation: formation and transformation of mesocrystal intermediates revealed. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2163–2165.
- [216] Baumgartner, J.; Faivre, D. Iron solubility, colloids and their impact on iron (oxy-hydr)oxide formation from solution. *Earth-Sci. Rev.* **2015**, *150*, 520–530.
- [217] Sadeghi, O.; Falaise, C.; Molina, P. I.; Hufschmid, R.; Campana, C. F.; Noll, B. C.; Browning, N. D.; Nyman, M. Chemical stabilization and electrochemical destabilization of the iron keggins ion in water. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 11078–11088.
- [218] Weatherill, J. S.; Morris, K.; Bots, P.; Stawski, T. M.; Janssen, A.; Abrahamsen, L.; Blackham, R.; Shaw, S. Ferrihydrite formation: the role of Fe<sub>13</sub> keggins clusters. *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50*, 9333–9342.
- [219] ten Wolde, P. R.; Frenkel, D. Homogeneous nucleation and the Ostwald step rule. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 2191–2196.
- [220] Casey, W. H.; Phillips, B. L.; Furrer, G. Aqueous aluminum polynuclear complexes and nanoclusters: a review. *Rev. Mineral. Geochem.* **2001**, *44*, 167–190.
- [221] Michot, L. J.; Montargés-Pelletier, E.; Lartiges, B. S.; d’Espinose de la Caillerie, J.-B.; Briois, V. Formation mechanism of the Ga<sub>13</sub> keggins ion: a combined EXAFS and NMR study. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6048–6056.
- [222] Jolivet, J.-P.; Chaneac, C.; Tronc, E. Iron oxide chemistry. From molecular clusters to extended solid networks. *Chem. Commun.* **2004**, 481–483.



- [223] Akitt, J.; Farthing, A.  $^{27}\text{Al}$  nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis of aluminium (III). Part 4. Hydrolysis using sodium carbonate. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 1617–1623.
- [224] Bertsch, P. M. Conditions for  $\text{Al}_{13}$  polymer formation in partially neutralized aluminum solutions 1. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1987**, *51*, 825–828.
- [225] Klopogge, J.; Seykens, D.; Jansen, J.; Geus, J. A  $^{27}\text{Al}$  nuclear magnetic resonance study on the optimalization of the development of the  $\text{Al}_{13}$  polymer. *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, *142*, 94–102.
- [226] Furrer, G.; Phillips, B. L.; Ulrich, K.-U.; Pöthig, R.; Casey, W. H. The origin of aluminum flocs in polluted streams. *Science* **2002**, *297*, 2245–2247.
- [227] Rowsell, J.; Nazar, L. F. Speciation and thermal transformation in alumina sols: structures of the polyhydroxyoxoaluminum cluster  $[\text{Al}_{30}\text{O}_8(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{26}]^{18+}$  and its  $\delta$ -keggin moiety. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3777–3778.
- [228] Liu, J.; Zhao, F. Structural change and mineralogical transformation mechanism of aluminum hydroxide gels from forced hydrolysis  $\text{Al(III)}$  solutions containing  $\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$  polyoxycation during aging. *Chin. J. Geochem.* **2010**, *29*, 107–112.
- [229] Bottero, J.; Axelos, M.; Tchoubar, D.; Cases, J.; Fripiat, J.; Fiessinger, F. Mechanism of formation of aluminum trihydroxide from Keggin  $\text{Al}_{13}$  polymers. *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, *117*, 47–57.
- [230] Li, Z.; Wei, L.; Gao, M. Y.; Lei, H. One-pot reaction to synthesize biocompatible magnetite nanoparticles. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1001–1005.
- [231] Morgado, E.; Lam, Y. L.; Nazar, L. F. Formation of peptizable boehmites by hydrolysis of aluminum nitrate in aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *188*, 257–269.
- [232] Ahmed, I. A. M.; Benning, L. G.; Kakonyi, G.; Sumoondur, A. D.; Terrill, N. J.; Shaw, S. Formation of green rust sulfate: a combined in situ time-resolved X-ray scattering and electrochemical study. *Langmuir* **2010**, *26*, 6593–6603.
- [233] Eltzholtz, J. R.; Iversen, B. B. High-temperature and high-pressure pulsed synthesis apparatus for supercritical production of nanoparticles. *Rev. Sci. Instrum.* **2011**, *82*, 1–7.

- [234] Rose, A. L.; Bligh, M. W.; Collins, R. N.; Waite, T. D. Resolving early stages of homogeneous iron(III) oxyhydroxide formation from iron(III) nitrate solutions at pH 3 using time-resolved SAXS. *Langmuir* **2014**, *30*, 3548–3556.
- [235] Combes, J. M.; Manceau, A.; Calas, G. Formation of ferric oxides from aqueous solutions: a polyhedral approach by X-ray absorption spectroscopy: II. Hematite formation from ferric gels. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1990**, *54*, 1083–1091.
- [236] Fujieda, S.; Yoshino, A.; Shinoda, K.; Takahashi, Y.; Suzuki, S. In situ measurements of X-ray absorption spectra during transformation of green rust to ferric oxyhydroxide via aqueous solution. *ISIJ Int.* **2014**, *54*, 125–130.
- [237] Lock, N.; Bremholm, M.; Christensen, M.; Almer, J.; Chen, Y.; Iversen, B. B. In situ high-energy synchrotron radiation study of boehmite formation, growth, and phase transformation to alumina in sub- and supercritical water. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13381–13390.
- [238] Caetano, B. L.; Meneau, F.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.; Magnani, M.; Briois, V. Mechanisms of SnO<sub>2</sub> nanoparticles formation and growth in acid ethanol solution derived from SAXS and combined Raman–XAS time-resolved studies. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 6777–6785.
- [239] Attwood, D. *Soft X-rays and Extreme Ultraviolet Radiation*; Cambridge University Press: Cambridge, 1999.
- [240] Spieß, L.; Teichert, G.; Schwarzer, R.; Behnken, H.; Genzel, C. *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*; Springer-Verlag, 2009.
- [241] Massa, W. *Kristallstrukturbestimmung*; Vieweg+Teubner Verlag, 2007.
- [242] Scherrer, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **1918**, 98–100.
- [243] Patterson, A. The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Phys. Rev.* **1939**, *56*, 978.
- [244] Glatter, O.; Kratky, O. Small angle X-ray scattering. *Academic Press, New York* **1982**,
- [245] Debye, P. Zerstreuung von Röntgenstrahlen. *Ann. Phys.* **1915**, *351*, 809–823.

- [246] Ilavsky, J.; Jemian, P. R. Irena: tool suite for modeling and analysis of small-angle scattering. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 347–353.
- [247] Beaucage, G. Approximations leading to a unified exponential/power-law approach to small-angle scattering. *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, *28*, 717–728.
- [248] Kotlarchyk, M.; Stephens, R. B.; Huang, J. S. Study of Schultz distribution to model polydispersity of microemulsion droplets. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 1533–1538.
- [249] Guinier, A.; G., F. *Small angle scattering of X rays*; Wiley: New York, 1955.
- [250] Breßler, I.; Kohlbrecher, J.; Thünemann, A. F. SASfit: a tool for small-angle scattering data analysis using a library of analytical expressions. *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48*, 1587–1598.
- [251] Westre, T. E.; Kennepohl, P.; DeWitt, J. G.; Hedman, B.; Hodgson, K. O.; Solomon, E. I. A multiplet analysis of Fe K-edge  $1s \rightarrow 3d$  pre-edge features of iron complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6297–6314.
- [252] Yamamoto, T. Assignment of pre-edge peaks in K-edge X-ray absorption spectra of 3d transition metal compounds: electric dipole or quadrupole? *X-Ray Spectrom.* **2008**, *37*, 572–584.
- [253] Kelly, S.; Hesterberg, D.; Ravel, B. *Methods of soil analysis: mineralogical methods, Band 5*; J. Am. Soc. Agron., 2008; pp 387–463.
- [254] Hüfner, S. *Photoelectron spectroscopy: principles and applications*; Springer Science & Business Media, 2013.
- [255] Thürmer, S.; Seidel, R.; Eberhardt, W.; Bradforth, S. E.; Winter, B. Ultrafast hybridization screening in  $\text{Fe}^{3+}$  aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12528–12535.
- [256] Seidel, R.; Atak, K.; Thürmer, S.; Aziz, E. F.; Winter, B.  $\text{Ti}^{3+}$  aqueous solution: hybridization and electronic relaxation probed by state-dependent electron spectroscopy. *J. Phys. Chem. B.* **2015**, *119*, 10607–10615.
- [257] Golnak, R.; Bokarev, S. I.; Seidel, R.; Xiao, J.; Grell, G.; Atak, K.; Unger, I.; Thürmer, S.; Aziz, S. G.; Kühn, O. Joint analysis of radiative and non-radiative electronic relaxation upon X-ray irradiation of transition metal aqueous solutions. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 1–8.

- [258] Seidel, R.; Thuürmer, S.; Winter, B. Photoelectron spectroscopy meets aqueous solution: studies from a vacuum liquid microjet. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 633–641.
- [259] Winter, B.; Faubel, M. Photoemission from liquid aqueous solutions. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1176–1211.
- [260] Winter, B. Liquid microjet for photoelectron spectroscopy. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **2009**, *601*, 139–150.
- [261] Kurahashi, N.; Karashima, S.; Tang, Y.; Horio, T.; Abulimiti, B.; Suzuki, Y.-I.; Ogi, Y.; Oura, M.; Suzuki, T. Photoelectron spectroscopy of aqueous solutions: streaming potentials of NaX (X=Cl, Br, and I) solutions and electron binding energies of liquid water and X<sup>2</sup>. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 1–9.
- [262] Winter, B.; Aziz, E. F.; Hergenhausen, U.; Faubel, M.; Hertel, I. V. Hydrogen bonds in liquid water studied by photoelectron spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 124504.
- [263] Bücks, K.; Müller, H. Über einige Beobachtungen an schwingenden Piezoquarzen und ihrem Schallfeld. *Z. Phys.* **1933**, *84*, 75–86.
- [264] Stindt, A.; Andrade, M.; Albrecht, M.; Adamowski, J.; Panne, U.; Riedel, J. Experimental and numerical characterization of the sound pressure in standing wave acoustic levitators. *Rev. Sci. Instrum.* **2014**, *85*, 015110.
- [265] Leiterer, J.; Leitenberger, W.; Emmerling, F.; Thunemann, A. F.; Panne, U. The use of an acoustic levitator to follow crystallization in small droplets by energy-dispersive X-ray diffraction. *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39*, 771–773.
- [266] Paris, O.; Li, C.; Siegel, S.; Weseloh, G.; Emmerling, F.; Riesemeier, H.; Erko, A.; Fratzl, P. A new experimental station for simultaneous X-ray microbeam scanning for small- and wide-angle scattering and fluorescence at BESSY II. *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 466–470.
- [267] Polte, J.; Kraehnert, R.; Radtke, M.; Reinholz, U.; Riesemeier, H.; Thunemann, A. F.; Emmerling, F. New insights of the nucleation and growth process of gold nanoparticles via in situ coupling of SAXS and XANES. *J. Phys. Conf. Ser.* **2010**, *247*, 012051.

- [268] Lu, A.-H.; Salabas, E. L.; Schüth, F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1222–1244.
- [269] Aslam, M.; Schultz, E. A.; Sun, T.; Meade, T.; Dravid, V. P. Synthesis of amine-stabilized aqueous colloidal iron oxide nanoparticles. *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 471–475.
- [270] Wang, L. Y.; Bao, J.; Wang, L.; Zhang, F.; Li, Y. D. One-pot synthesis and bioapplication of amine-functionalized magnetite nanoparticles and hollow nanospheres. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6341–6347.
- [271] Kabelitz, A.; Guilherme, A.; Joester, M.; Reinholz, U.; Radtke, M.; Bienert, R.; Schulz, K.; Schmack, R.; Kraehnert, R.; Emmerling, F. Time-resolved in situ studies on the formation mechanism of iron oxide nanoparticles using combined fast-XANES and SAXS. *Crystengcomm* **2015**, *17*, 8463–8470.
- [272] Asenath-Smith, E.; Estroff, L. A. Role of akaganeite ( $\beta$ -FeOOH) in the growth of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in an inorganic silica hydrogel. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 3388–3398.
- [273] Keller, P. Vorkommen, Entstehung und Phasenumwandlung von  $\beta$ -FeOOH in Rost. *Mater. Corros.* **1969**, *20*, 102–108.
- [274] North, N. A.; Pearson, C. Washing methods for chloride removal from marine iron artifacts. *Stud. Conserv.* **1978**, *23*, 174–186.
- [275] Apted, M. J.; Waychunas, G. A.; Brown, G. E. Structure and specification of iron complexes in aqueous solutions determined by X-ray absorption spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1985**, *49*, 2081–2089.
- [276] Sapieszko, R. S.; Matijević, E. Preparation of well-defined colloidal particles by thermal decomposition of metal chelates. I. Iron oxides. *J. Colloid Interface Sci.* **1980**, *74*, 405–422.
- [277] Kunaszewska, M. Complexogenic properties of ethanol amines. 1. Complexing equilibria of iron (III) with triethanolamine in aqueous-solutions. *Rocz. Chem.* **1973**, *47*, 683–691.
- [278] Kanno, H.; Hiraishi, J. A Raman study of aqueous solutions of ferric nitrate, ferrous chloride and ferric chloride in the glassy state. *J. Raman Spectrosc.* **1982**, *12*, 224–227.

- [279] Solbrig, R.; Duff, L.; Shriver, D.; Klotz, I. Raman and infrared spectroscopy of the oxo-bridged iron(III) complex,  $[\text{Cl}_3\text{Fe}-\text{O}-\text{FeCl}_3]^{-2}$  as a spectroscopic model for the oxo bridge in hemerythrin and ribonucleotide reductase. *J. Inorg. Biochem.* **1982**, *17*, 69–74.
- [280] Oh, S. J.; Cook, D.; Townsend, H. Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel. *Hyperfine Interact.* **1998**, *112*, 59–66.
- [281] Letaief, S.; Detellier, C. Functionalized nanohybrid materials obtained from the interlayer grafting of aminoalcohols on kaolinite. *Chem. Commun.* **2007**, 2613–2615.
- [282] Castro, K. A. D. d. F.; Bail, A.; Groszewicz, P. B.; Machado, G. S.; Schreiner, W. H.; Wypych, F.; Nakagaki, S. New oxidation catalysts based on iron(III) porphyrins immobilized on Mg–Al layered double hydroxides modified with triethanolamine. *Appl. Catal., A* **2010**, *386*, 51–59.
- [283] Génin, J.; Bauer, P.; Olowe, A.; Rézel, D. Mössbauer study of the kinetics of simulated corrosion process of iron in chlorinated aqueous solution around room temperature: the hyperfine structure of ferrous hydroxides and green rust I. *Hyperfine Interact.* **1986**, *29*, 1355–1360.
- [284] Génin, J.-M.; Refait, P.; Simon, L.; Drissi, S. Preparation and E h-pH diagrams of Fe(II)-Fe(III) green rust compounds; hyperfine interaction characteristics and stoichiometry of hydroxy-chloride, -sulphate and -carbonate. *Hyperfine Interact.* **1998**, *111*, 313–318.
- [285] Génin, J.-M. R.; Ruby, C. Composition and anion ordering in some FeII–III hydroxysalt green rusts (carbonate, oxalate, methanoate): the fougerite mineral. *Solid State Sci.* **2008**, *10*, 244–259.
- [286] Refait, P.; Bon, C.; Simon, L.; Bourrié, G.; Trolard, F.; Bessière, J.; Génin, J.-M. Chemical composition and gibbs standard free energy of formation of Fe(II)-Fe(III) hydroxysulphate green rust and Fe(II) hydroxide. *Clay Miner.* **1999**, *34*, 499–510.
- [287] Dideriksen, K.; Frandsen, C.; Bovet, N.; Wallace, A. F.; Sel, O.; Arbour, T.; Navrotsky, A.; De Yoreo, J. J.; Banfield, J. F. Formation and transformation of a short range ordered iron carbonate precursor. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2015**, *164*, 94–109.

- [288] Klumpp, W.; Hoffmann, K.-W. Mößbauereffekt in  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$  und  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ . *Z. Phys. A* **1969**, *227*, 254–259.
- [289] Fatseas, G. A.; Palvadeau, P.; Venien, J. P. Charge transfer effects in  $\alpha$ -picoline intercalate of  $\text{FeOCl}$  by Mössbauer spectroscopy. *J. Solid State Chem.* **1984**, *51*, 17–37.
- [290] Benali, O.; Abdelmoula, M.; Refait, P.; Génin, J.-M. R. Effect of orthophosphate on the oxidation products of  $\text{Fe(II)-Fe(III)}$  hydroxycarbonate: the transformation of green rust to ferrihydrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2001**, *65*, 1715–1726.
- [291] Mootz, D.; Brodalla, D.; Wiebcke, M. Structures of monoethanolamine (MEAM), diethanolamine (DEAM) and triethanolamine (TEAM). *Acta Crystallogr. C* **1989**, *45*, 754–757.
- [292] Brodalla, D.; Mootz, D. Triethanolamine: dimerization via a ring of six hydrogen bonds. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 791–792.
- [293] Fleet, M. The structure of magnetite. *Acta Crystallogr. B* **1981**, *37*, 917–920.
- [294] Rümenapp, C.; Wagner, F. E.; Gleich, B. Monitoring of the aging of magnetic nanoparticles using Mössbauer spectroscopy. *J. Magn. Magn. Mater.* **2015**, *380*, 241–245.
- [295] Kim, W.; Suh, C.-Y.; Cho, S.-W.; Roh, K.-M.; Kwon, H.; Song, K.; Shon, I.-J. A new method for the identification and quantification of magnetite–maghemite mixture using conventional X-ray diffraction technique. *Talanta* **2012**, *94*, 348–352.
- [296] Salvi, D. B.; Barud, H.; Pawlicka, A.; Mattos, R.; Raphael, E.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S. L. Bacterial cellulose/triethanolamine based ion-conducting membranes. *Cellulose* **2014**, 1–11.
- [297] Melendres, C. A.; Pankuch, M.; Li, Y. S.; Knight, R. L. Surface enhanced Raman spectroelectrochemical studies of the corrosion films on iron and chromium in aqueous solution environments. *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 2747–2754.
- [298] Shebanova, O. N.; Lazor, P. Raman spectroscopic study of magnetite ( $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ): a new assignment for the vibrational spectrum. *J. Solid State Chem.* **2003**, *174*, 424–430.

- [299] deFaria, D. L. A.; Silva, S. V.; deOliveira, M. T. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *J. Raman Spectrosc.* **1997**, *28*, 873–878.
- [300] Chamritski, I.; Burns, G. Infrared- and Raman-active phonons of magnetite, maghemite, and hematite: a computer simulation and spectroscopic study. *J. Phys. Chem. B.* **2005**, *109*, 4965–4968.
- [301] Wilke, M.; Farges, F.; Petit, P. E.; Brown, G. E.; Martin, F. Oxidation state and coordination of Fe in minerals: an Fe K-XANES spectroscopic study. *Am. Mineral.* **2001**, *86*, 714–730.
- [302] Cornell, R. M.; Giovanoli, R. Acid dissolution of akaganeite and lepidocrocite: The effect on crystal morphology. *Clays Clay Min.* **1988**, *36*, 385–390.
- [303] Goñi-Elizalde, S.; Garcia-Clavel, M. E.; Tejedor-Tejedor, M. I. Mechanism of akaganeite-hematite transformation via solution. *React. Solids* **1987**, *3*, 139–154.
- [304] Musić, S.; Gotić, M.; Ljubešić, N. Influence of sodium polyanethol sulphonate on the morphology of  $\beta$ -FeOOH particles obtained from the hydrolysis of a FeCl<sub>3</sub> solution. *Mater. Lett.* **1995**, *25*, 69–74.
- [305] Musić, S.; Krehula, S.; Popović, S. Effect of HCl additions on forced hydrolysis of FeCl<sub>3</sub> solutions. *Mater. Lett.* **2004**, *58*, 2640–2645.
- [306] Peterson, K. M.; Heaney, P. J.; Post, J. E. A kinetic analysis of the transformation from akaganeite to hematite: An in situ time-resolved X-ray diffraction study. *Chem. Geol.* **2016**, *444*, 27–36.
- [307] Feitknecht, W.; Keller, G. Über die dunkelgrünen Hydroxyverbindungen des Eisens. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1950**, *262*, 61–68.
- [308] Schwertmann, U.; Friedl, J.; Stanjek, H. From Fe(III) ions to ferrihydrite and then to hematite. *J. Colloid Interf. Sci.* **1999**, *209*, 215–223.
- [309] Zhang, H.; Waychunas, G. A.; Banfield, J. F. Molecular dynamics simulation study of the early stages of nucleation of iron oxyhydroxide nanoparticles in aqueous solutions. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 10630–10642.
- [310] Collins, R. N.; Rosso, K. M.; Rose, A. L.; Glover, C. J.; David Waite, T. An in situ XAS study of ferric iron hydrolysis and precipitation in the presence of perchlorate, nitrate, chloride and sulfate. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2016**, *177*, 150–169.



- [311] Zhu, M.; Puls, B. W.; Frandsen, C.; Kubicki, J. D.; Zhang, H.; Waychunas, G. A. In situ structural characterization of ferric iron dimers in aqueous solutions: identification of *mu*-oxo species. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6788–6797.
- [312] Seidel, R.; Kraffert, K.; Kabelitz, A.; Pohl, M. N.; Kraehnert, R.; Emmerling, F.; Winter, B. Detection of the electronic structure of iron-(III)-oxo oligomers forming in aqueous solutions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 32226–32234.
- [313] Shiemke, A. K.; Loehr, T. M.; Sanders-Loehr, J. Resonance Raman study of the  $\mu$ -oxo-bridged binuclear iron center in oxyhemerythrin. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4951–4956.
- [314] Wernet, P.; Nordlund, D.; Bergmann, U.; Cavalleri, M.; Odelius, M.; Ogasawara, H.; Näslund, L.-k.; Hirsch, T.; Ojamäe, L.; Glatzel, P. The structure of the first coordination shell in liquid water. *Science* **2004**, *304*, 995–999.
- [315] Winter, B.; Weber, R.; Widdra, W.; Dittmar, M.; Faubel, M.; Hertel, I. Full valence band photoemission from liquid water using EUV synchrotron radiation. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2625–2632.
- [316] Winter, B.; Weber, R.; Hertel, I. V.; Faubel, M.; Jungwirth, P.; Brown, E. C.; Bradforth, S. E. Electron binding energies of aqueous alkali and halide ions: EUV photoelectron spectroscopy of liquid solutions and combined ab initio and molecular dynamics calculations. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7203–7214.
- [317] Winter, B.; Faubel, M.; Hertel, I. V.; Pettenkofer, C.; Bradforth, S. E.; Jagoda-Cwiklik, B.; Cwiklik, L.; Jungwirth, P. Electron binding energies of hydrated  $\text{H}_3\text{O}^+$  and  $\text{OH}^-$ : Photoelectron spectroscopy of aqueous acid and base solutions combined with electronic structure calculations. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3864–3865.
- [318] Seidel, R.; Winter, B.; Bradforth, S. E. Valence electronic structure of aqueous solutions: insights from photoelectron spectroscopy. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2016**, *67*, 283–305.
- [319] Gaiduk, A. P.; Govoni, M.; Seidel, R.; Skone, J. H.; Winter, B.; Galli, G. Photoelectron spectra of aqueous solutions from first principles. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6912–6915.
- [320] Seidel, R.; Thürmer, S.; Moens, J.; Geerlings, P.; Blumberger, J.; Winter, B. Valence photoemission spectra of aqueous  $\text{Fe}^{2+/3+}$  and  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  and their interpretation by DFT calculations. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 11671–11677.

- [321] Yepes, D.; Seidel, R.; Winter, B.; Blumberger, J.; Jaque, P. Photoemission spectra and density functional theory calculations of 3d transition metal–aqua complexes (Ti–Cu) in aqueous solution. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 6850–6863.
- [322] Thürmer, S.; Ončák, M.; Ottosson, N.; Seidel, R.; Hergenbahn, U.; Bradforth, S. E.; Slavíček, P.; Winter, B. On the nature and origin of dicationic, charge-separated species formed in liquid water on X-ray irradiation. *Nature Chem.* **2013**, *5*, 590–596.
- [323] Hjelte, I.; Piancastelli, M.; Fink, R.; Björneholm, O.; Bässler, M.; Feifel, R.; Giertz, A.; Wang, H.; Wiesner, K.; Ausmees, A. Evidence for ultra-fast dissociation of molecular water from resonant auger spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *334*, 151–158.
- [324] De Groot, F.; Kotani, A. *Core level spectroscopy of solids*; CRC press, 2008.
- [325] Seo, J.; Jang, J.; Warnke, S.; Gewinner, S.; Schoölkopf, W.; von Helden, G. Stacking geometries of early protoporphyrin IX aggregates revealed by gas-phase infrared spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16315–16321.
- [326] Aouad, A.; Pineau, A.; Tchoubar, D.; Bergaya, F. Al-pillared monmortillonite obtained in concentrated media. Effect of the anions (nitrate, sulfate and chloride) associated with the Al species. *Clays Clay Min.* **2006**, *54*, 626–637.
- [327] Rausch, W. V.; Bale, H. D. Small-angle X-ray scattering from hydrolyzed aluminum nitrate solutions. *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 3391–3394.
- [328] Xu, Y.; Wang, D.; Liu, H.; Yiqiang, L.; Tang, H. Optimization of the separation and purification of Al<sub>13</sub>. *Colloids Surf. A* **2003**, *231*, 1–9.
- [329] Agthe, M.; Plivelic, T. S.; Labrador, A.; Bergström, L.; Salazar-Alvarez, G. Following in real time the two-step assembly of nanoparticles into mesocrystals in levitating drops. *Nano Lett.* **2016**, *16*, 6838–6843.
- [330] Ruby, C.; Aïssa, R.; Géhin, A.; Cortot, J.; Abdelmoula, M.; Génin, J.-M. Green rusts synthesis by coprecipitation of FeII–FeIII ions and mass-balance diagram. *C. R. Geosci.* **2006**, *338*, 420–432.
- [331] Bailey, J. K.; Brinker, C. J.; Mecartney, M. L. Growth mechanisms of iron oxide particles of differing morphologies from the forced hydrolysis of ferric chloride solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, *157*, 1–13.

- [332] Staniuk, M.; Hirsch, O.; Kränzlin, N.; Böhlen, R.; van Beek, W.; Abdala, P. M.; Koziej, D. Puzzling mechanism behind a simple synthesis of cobalt and cobalt oxide nanoparticles: in situ synchrotron X-ray absorption and diffraction studies. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 2086–2094.
- [333] Sidhu, P. S.; Gilkes, R. J.; Posner, A. M. The synthesis and some properties of Co, Ni, Zn, Cu, Mn and Cd substituted magnetites. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 429–435.
- [334] Pernoll, I.; Maier, U.; Janoschek, R.; Zundel, G. Interpretation of the Raman spectra of aqueous acid solutions in terms of the polarizability of hydrogen bonds. Part 1. Aqueous HCl solutions. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1975**, *71*, 201–206.
- [335] Dünnwald, J.; Otto, A. An investigation of phase transitions in rust layers using Raman spectroscopy. *Corros. Sci.* **1989**, *29*, 1167–1176.
- [336] Pockrand, I. A Raman vibrational study of water adsorption on silver. *Surf. Sci.* **1982**, *122*, L569–L573.
- [337] Carey, D. M.; Korenowski, G. M. Measurement of the Raman spectrum of liquid water. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 2669–2675.
- [338] Mazzetti, L.; Thistlethwaite, P. Raman spectra and thermal transformations of ferrihydrite and schwertmannite. *J. Raman Spectrosc.* **2002**, *33*, 104–111.



# Publikationen

1. **Time-resolved in situ studies on the formation mechanism of iron oxide nanoparticles using combined fast-XANES and SAXS**  
A. Kabelitz, A. Buzanich, M. Joester, U. Reinholz, M. Radke, R. Bienert, K. Schulz, R. Schmack, R. Kraehnert F. Emmerling, *CrystEngComm*, **2015**, 17, 44, 8463-8470.
2. **The crystallisation of copper(II) phenylphosphonates**  
M. Wilke, A. Kabelitz, T. E. Gorelik, A. G. Buzanich, U. Reinholz, U. Kolb, K. Rademann, F. Emmerling, *Dalton Transactions*, **2016**, 45, 43, 17453-17463.
3. **Detection of the electronic structure of iron-(III)-oxo oligomers forming in aqueous solutions**  
A. Kabelitz<sup>‡</sup>, K. Kraffert<sup>‡</sup>, R. Seidel<sup>‡</sup>, M. N. Pohl, R. Kraehnert, F. Emmerling, B. Winter, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2017**, 19, 48, 32226-32234.
4. **Mechanism and kinetics of hematite crystallization in air: Linking bulk and surface models via mesoporous films with defined nanostructure**  
K. Schulz, R. Schmack, H. W. Klemm, A. Kabelitz, T. Schmidt, F. Emmerling, R. Kraehnert, *Chemistry of Materials*, **2017**, 29, 4, 1724-1734.
5. **Crystal structure and in situ investigation of a mechanochemical synthesized 3D zinc N-(phosphonomethyl)glycinate**  
M. Wilke, A. Kabelitz, A. Zimathies, K. Rademann, F. Emmerling, *Journal of Materials Science*, **2017**, 52, 20, 12013-12020.
6. **Nanocasting of superparamagnetic iron oxide films with ordered mesoporosity**  
K. Kraffert, A. Kabelitz, K. Siemensmeyer, R. Schmack, D. Bernsmeier, F. Emmerling, R. Kraehnert, *Advanced Materials Interfaces*, **2018**, 5, 3, 1-7.

<sup>‡</sup>Diese Autoren haben einen gleichen Beitrag zur Arbeit.

Vorträge

1. **A02: In-situ characterization of nucleation, growth, crystallization and dissolution of nanoscaled iron oxides**

A. Kabelitz, F. Emmerling;

CRC 1109 WORKSHOP-Edith Fanigen Award 2014, **2014**, Berlin, Deutschland.

2. **Time-resolved WAXS studies on the formation and dissolution of polynuclear aluminium sulfates**

A. Kabelitz, F. Emmerling;

MS&T 2016: 3rd International Workshop of In-situ Studies with Photons, Neutrons and Electrons Scattering, **2016**, Salt Lake City, USA.

3. **Direkt in-situ analysis of milling reactions: a look in the blackbox**

A. Kabelitz, M. Wilke, F. Fischer, H. Kulla, L. Batzdorf, K.-J. Wenzel, F. Emmerling;

MS&T 2016: Mechanochemical Synthesis and Reactions in Materials Science, **2016**, Salt Lake City, USA.

Posterpreis

1. **Time-resolved studies on the formation of maghemite nanoparticles combining fast-XANES and SAXS**

A. Kabelitz, A. Guilherme, U. Reinholz, M. Radke, R. Bienert, K. Schulz, R. Kraehnert, F. Emmerling;

E-MRS: In situ studies of functional nano materials at large scale facilities: from model systems to applications **2016**, Lille, Frankreich.

# Danksagung

Die Arbeit wurde im Rahmen des Sonderforschungsbereichs (SFB) 1109 „Understanding of metal oxide/water systems at the molecular scale: Structural evolution, interfaces and dissolution“ der Deutschen Forschungsgesellschaft (DFG) erstellt. Ich danke der DFG für die finanzielle Unterstützung und die Möglichkeit mit meiner Arbeit zum SFB beizutragen. Die Arbeit wurde im Fachbereich 1.3 „Strukturanalytik“ an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (Berlin) angefertigt.

Bei meinem Betreuer Herrn Prof. Rademann möchte ich mich für die Erstellung des Erstgutachtens sowie für die schon während der Diplomarbeit angenehm freie Bearbeitung meiner Arbeit bedanken. Ich danke auch Herrn Prof. Balasubramanian und Prof. Tremel für die Anfertigung der Gutachten.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Franziska Emmerling für ihre unvergleichbare, grandiose Betreuung und ihre unermüdliche Unterstützung bei jeder wissenschaftlichen Fragestellung. Ich bedanke mich für das entgegengebrachte Vertrauen und die Hilfestellung, auch zu manch später Stunde bei der Strahlzeit. Ich möchte mich für die zahlreichen und wirklich immer konstruktiven Gespräche bedanken, die auch über die Wissenschaft hinaus gingen und mich auf persönlicher Ebene weitergebracht haben.

Ich möchte mich auch bei meinen Kollegen des gesamten Fachbereichs für die enge Zusammenarbeit und die stetige Unterstützung während meiner Arbeit bedanken. Der Zusammenhalt, die tolle Arbeitsatmosphäre, insbesondere bei den Strahlzeiten, und die gegenseitige Rücksichtnahme haben mir Mut, Hoffnung und Durchhaltevermögen gegeben, um auch das Beste in dem ein oder anderen missglückten Experiment zu sehen. Mein Dank gilt Ralf Bienert, Simone Rolf und Carsten Prinz für die immer gute Laune auch während der Strahlzeit und für die Hilfestellung bei der Datenauswertung. Besonders möchte ich Bettina Röder und Klaus-Jürgen Wenzel für die Unterstützung bei technischen Fragestellungen und deren Umsetzung danken.

Ich bedanke mich bei meinen nationalen und internationalen Forschungspraktikanten Sabrina Diehn und Ben Rosene sowie An Dinh für die tatkräftige Unterstützung und die Möglichkeit meine eigenen Erfahrungen als Betreuerin zu sammeln.

Ich danke Annett Zimathies für die BET-Messungen. Ich danke Ana Buzanich, Mar-

## Danksagung

tin Radke, Uwe Reinholz und Heinrich Riesemeier für die tolle Unterstützung während der XANES-Experimente und die Hilfestellung bei der Auswertung der Daten. Matthias Keck danke ich für die Messung und die Auswertung der Mößbauerdaten. Roman Schmack, Robert Wendt und Stefan Mahn danke ich für die TEM-Messungen. Für die erfolgreiche Kooperation innerhalb des SFBs und die gemeinsamen Experimente bei der Röntgenphotoelektronenstrahlzeit bedanke ich mich bei Katrin Kraffert, Robert Seidel, Ralph Krähnert und Bernd Winter.

Mein größter Dank gilt meinen Eltern und meinen Freunden, die mich immer unterstützt haben. Insbesondere möchte ich mich bei meinem Freund Daniel bedanken, der mir, neben seiner Hilfe bei manch graphischer Darstellung eines Versuchsaufbaus, auch die Zeit (ob Tag oder Nacht) einräumte, mich weiter zu entwickeln. Danke für die Geduld und die immer lieben Worte.



# Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der von mir gemäß § 7 Abs. 3 der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät, veröffentlicht im Amtlichen Mitteilungsblatt der Humboldt-Universität zu Berlin Nr. 126/2014 am 18.11.2014 angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.  
Berlin, den